

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-219822

(P2004-219822A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl. ⁷

G03F 7/039
 C08F 212/14
 C08F 214/18
 C08F 216/14
 C08F 220/12

F 1

G03F 7/039 601
 C08F 212/14
 C08F 214/18
 C08F 216/14
 C08F 220/12

テーマコード(参考)

2H025
 4J100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 67 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-8380 (P2003-8380)
 (22) 出願日 平成15年1月16日 (2003. 1. 16)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160 nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157 nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157 nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ塗布性、現像欠陥を満足するポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂及び

(B) 活性光線線の照射により、酸を発生する化合物
 を含有するポジ型レジスト組成物に於いて、(A) 成分の樹脂が、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

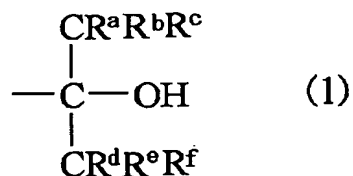
(A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂及び

(B) 活性光線の照射により、酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物に於いて、(A) 成分の樹脂が、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

(A) 成分の樹脂が、下記一般式 (1) で表される基を有する繰り返し単位及び／又は下記一般式 (1) 中の水酸基を酸分解性基で保護した基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位とを有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 1】



20

一般式 (1) 中、

$\text{R}^a \sim \text{R}^f$ は、同じでも異なってもよく、フッ素原子又は水素原子を表す。但し、 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ の内の少なくとも 1 つは、フッ素原子である。 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ の内の 1 つが、単結合となって又は炭素鎖となって (A) 成分の樹脂の主鎖につながっていてもよい。

【請求項 3】

(A) 成分の樹脂が、更に、酸分解性基でカルボキシ基を保護した基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

(A) 成分の樹脂が、下記一般式 (I) ～ (III) で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも 1 種と、下記一般式 (IV) ～ (X) で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも 1 種とを有する樹脂であり、且つ一般式 (IV) ～ (X) で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも 1 種がヒドロキシアルキル基を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

30

【化 2】



一般式 (I) ~ (X) 中、

R_0 、 R_1 は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₂ ~ R₄ は、同じでも異なっても良く、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

また、 R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はアルコキシメチル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は、同じでも異なっているいても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

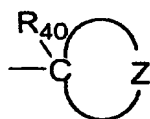
R_{11} 、 R_{12} は、同じでも異なっているいても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

10

R_{13} 、 R_{14} は、同じでも異なっているいても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 又は下記一般式(XIV)の基を表す。

【化3】



(XIV)

20

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は、同じでも異なっているいても良く、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。 R_{40} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

30

Zは、炭素原子とともに単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、同じでも異なっているいても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、同じでも異なっているいても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、フッ素原子を有するアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の脂環基若しくはそれらを2個以上組み合わせてできる2価の連結基又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

40

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表し、mは1又は2を表す。

【請求項5】

(A) 成分の樹脂が、重量平均分子量が1000～200000であり、且つ分子量10

50

0.0以下の成分の含有量が1.0質量%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。

このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】

しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】

この問題に対し、ポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】

しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1(Proc. SPIE. Vol. 3678. 13頁(1999))にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が

非特許文献2(Proc. SPIE. Vol. 3999. 330頁(2000))

10

20

30

40

50

、非特許文献3（同357頁（2000））、非特許文献4（同365頁（2000））、特許文献1（WO-00/17712号）、特許文献2（独国特許第1005466号明細書）、特許文献3（米国特許出願公開第2001/0018162A2号明細書）等に提案されるに至っている。

但しこれらフッ素樹脂を有するレジストは、パーフルオロ構造に由来する特異な撥水、撥油特性の為、塗布性（塗布面の均一性）の改良、及び現像欠陥の抑制が望まれていた。

【0008】

【非特許文献1】

プロス・エスピーアイイー（Proc. SPIE.） Vol. 3678. 13頁.
(1999)

10

【非特許文献2】

プロス・エスピーアイイー（Proc. SPIE.） Vol. 3999. 330頁.
(2000)

【非特許文献3】

プロス・エスピーアイイー（Proc. SPIE.） Vol. 3999. 357頁.
(2000)

【非特許文献4】

プロス・エスピーアイイー（Proc. SPIE.） Vol. 3999. 365頁.
(2000)

20

【特許文献1】

WO-00/17712号パンフレット

【特許文献2】

独国特許第1005466号明細書

【特許文献3】

米国特許出願公開第2001/0018162A2号明細書

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光（157nm）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ塗布性、現像欠陥を満足するポジ型レジスト組成物を提供することである。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

【0011】

(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有するフッ素原子含有樹脂及び

40

(B) 活性光線の照射により、酸を発生する化合物
を含有するポジ型レジスト組成物に於いて、(A)成分の樹脂が、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

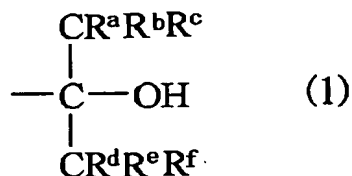
【0012】

(2) (A)成分の樹脂が、下記一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位及び／又は下記一般式(1)中の水酸基を酸分解性基で保護した基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位とを有する樹脂であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

【化4】

50



【0014】

一般式(1)中、

$\text{R}^a \sim \text{R}^f$ は、同じでも異なってもよく、フッ素原子又は水素原子を表す。但し、 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子である。 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ の内の1つが、単結合となって又は炭素鎖となって(A)成分の樹脂の主鎖につながっていてもよい。

【0015】

(3) (A)成分の樹脂が、更に、酸分解性基でカルボキシル基を保護した基を有する繰り返し単位を有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物

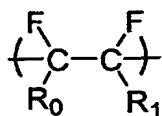
。

【0016】

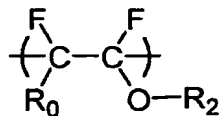
(4) (A)成分の樹脂が、下記一般式(I)～(III)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種と、下記一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種とを有する樹脂であり、且つ一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種がヒドロキシアルキル基を有することを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

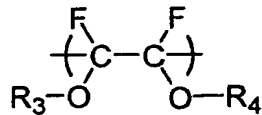
【化5】



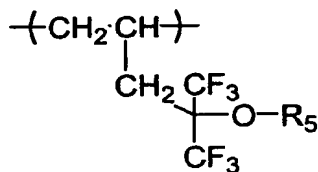
(I)



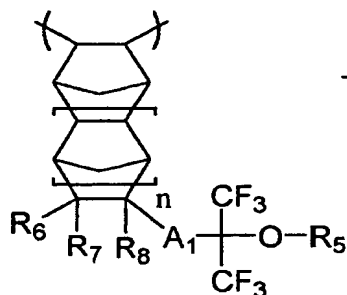
(II)



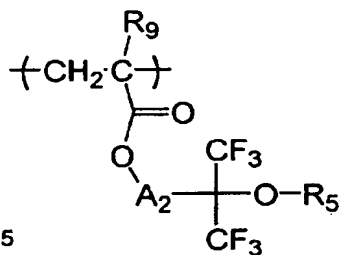
(III)



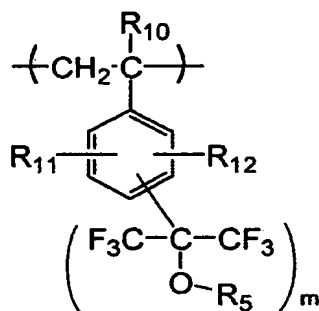
(IV)



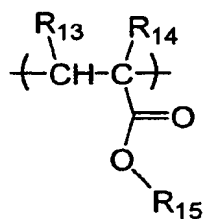
(V)



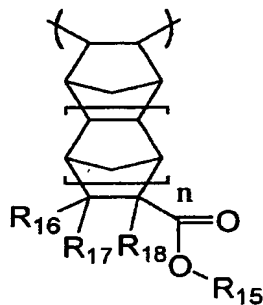
(VI)



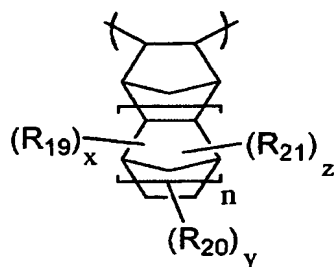
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

【0018】

一般式 (I) ~ (X) 中、

R₀、R₁ は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₂ ~ R₄ は、同じでも異なっても良く、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

10

20

30

40

50

また、 R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はアルコキシメチル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

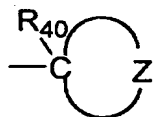
10

R_{13} 、 R_{14} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 又は下記一般式(XIV)の基を表す。

【0019】

【化6】



(XIV)

20

【0020】

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は、同じでも異なっても良く、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。 R_{40} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

30

Z は、炭素原子とともに単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、フッ素原子を有するアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

40

A_1 、 A_2 は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の脂環基若しくはそれらを2個以上組み合わせてできる2価の連結基又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表し、 m は1又は2を表す。

50

【0021】

(5) (A) 成分の樹脂が、重量平均分子量が1000~200000であり、且つ分子量1000以下の成分の含有量が10質量%以下であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【1】(A) フッ素原子含有樹脂

本発明(A)におけるフッ素原子含有樹脂は、フッ素原子が置換した構造をポリマーの主鎖及び/又は側鎖に有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有し、更にヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位を有する樹脂であり、好ましくはパーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素原子含有樹脂である。

【0023】

本発明に於けるフッ素原子含有樹脂は、前記一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位及び/又は前記一般式(1)中の水酸基を酸分解性基で保護した基を有する繰り返し単位と、ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位とを有する樹脂が好ましい。

一般式(1)中、 $R^a \sim R^f$ は、同じでも異なってもよく、フッ素原子又は水素原子を表す。但し、 $R^a \sim R^f$ の内の少なくとも1つは、フッ素原子である。 $R^a \sim R^f$ の内の1つが、単結合となって又は炭素鎖となってフッ素原子含有樹脂の主鎖につながっていてもよい。

【0024】

本発明に於けるフッ素原子含有樹脂は、更に、酸分解性基でカルボキシル基を保護して基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

【0025】

本発明に於けるフッ素原子含有樹脂は、前記一般式(I)~(III)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種と、前記一般式(IV)~(X)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種とを有し、且つ一般式(IV)~(X)で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種がヒドロキシアルキル基を有する樹脂であることが好ましい。

【0026】

一般式(I)~(X)中、

R_0 、 R_1 は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

$R_2 \sim R_4$ は、同じでも異なっても良く、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

また、 R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_5 は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はアルコキシメチル基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、パーフルオロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{11} 、 R_{12} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

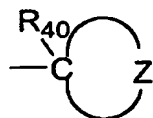
R_{13} 、 R_{14} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、

アルキル基又はハロアルキル基を表す。

R_{15} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 又は下記一般式 (XIV) の基を表す。

【0027】

【化7】



(XIV)

10

【0028】

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は、同じでも異なっても良く、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。 R_{40} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

Z は、炭素原子とともに単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、フッ素原子を有するアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を表す。但し R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

A_1 、 A_2 は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の脂環基若しくはそれらを2個以上組み合わせてできる2価の連結基又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

n は0又は1を表し、 x 、 y 、 z は0～4の整数を表し、 m は1又は2を表す。

【0029】

本発明に於けるヒドロキシアルキル基としては、炭素数1～8のヒドロキシアルキル基が好ましく、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基等を挙げることができる。

【0030】

ヒドロキシアルキル基は、例えば、一般式 (IV) ～ (X) で表される繰り返し単位の中にもたせることができる。

【0031】

一般式 (1) に於いて、 $R^a \sim R^f$ の内の1つが、単結合となって又は炭素鎖となってフッ素原子含有樹脂の主鎖につながっていてもよい。このような炭素鎖としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブ

30

40

50

チレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。

【0032】

一般式(1)で表される基は、例えば、一般式(IV)～(VII)で表される繰り返し単位の中にもたせることができる。

【0033】

一般式(I)～(X)、(XIV)中、

アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良い。

【0034】

パーフルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。

ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0035】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0036】

アルコキシ基及びアルコキシメチル基に於けるアルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としては、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0037】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、

プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

2価の脂環基は、ビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等のいずれの多環構造でもよい。

その炭素数は6～30個が好ましく、炭素数7～25個がより好ましい。2価の脂環基の好ましいものとしては、例えば、アダマンタン残基（アダマンタンから水素原子を2個除いた残基、以下同様）、ノルアダマンタン残基、デカリン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基、ノルボルナン残基等を挙げることができる。2価の脂環基のより好ましいものとしては、アダマンタン残基、ノルボルナン残基を挙げることができる。

【0038】

R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサシクロ、フラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。

$R_{3,6}$ ～ $R_{3,8}$ の内の2つ、又は $R_{3,6}$ ～ $R_{3,7}$ と $R_{3,8}$ の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

【0039】

Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。

【0040】

上記のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシメチル基、アシル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシメチル基、アシル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0041】

本発明のフッ素原子含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基としては、例えば $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-O-$

$C(R_{0,1})(R_{0,2})(OR_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 、 $-O-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-O-C(R_{0,1})(R_{0,2})COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 等が挙げられる。

$R_{3,6} \sim R_{3,9}$ は、一般式(VIII)、(IX)中の $R_{1,6}$ に於ける $R_{3,6} \sim R_{3,9}$ と同義であり、 $R_{0,1}$ 、 $R_{0,2}$ は水素原子、上記で示した置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0042】

好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0043】

酸的作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基は、例えば、一般式(I V)～(I X)で表される繰り返し単位の中にもたせることができる。

【0044】

酸的作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基は、例えば、水酸基を酸分解性基で保護した基又はカルボキシ基を酸分解性基で保護した基として形成することができる。

【0045】

本発明に於ける水酸基を酸分解性基で保護した基としては、例えば、 $-O(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-O-C(R_{0,1})(R_{0,2})(OR_{3,9})$ 、 $-O-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 等を挙げることができる。

水酸基を酸分解性基で保護した基は、例えば、一般式(I V)～(V I I)で表される繰り返し単位の中にもたせることができる。

【0046】

本発明に於けるカルボキシ基を酸分解性基で保護した基としては、例えば、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(OR_{3,9})$ 、 $-O-COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 、 $-O-C(R_{0,1})(R_{0,2})COO-C(R_{3,6})(R_{3,7})(R_{3,8})$ 等を挙げることができる。

カルボキシ基を酸分解性基で保護した基は、例えば、一般式(I V)～(I X)で表される繰り返し単位の中にもたせることができる。

【0047】

ヒドロキシアルキル基を有する繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に2～80モル%、好ましくは5～50モル%、より好ましくは10～30モル%である。

一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、5～80モル%、好ましくは10～60モル%、より好ましくは20～50モル%である。

一般式(I)～(X)で表される基を有する繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に2～80モル%、好ましくは5～70モル%、より好ましくは10～60モル%である。

(A)成分の樹脂が、一般式(I)～(I I I)で表される繰り返し単位と、一般式(I V)～(X)で表される繰り返し単位とを有する場合に、一般式(1)～(I I I)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に10～70モル%、好ましくは20～60モル%、より好ましくは30～50モル%である。

(A)成分の樹脂が、一般式(I)～(I I I)で表される繰り返し単位と、一般式(I V)～(X)で表される繰り返し単位とを有する場合に、一般式(1 V)～(X)で表

される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に10～65モル%、好ましくは15～60モル%、より好ましくは20～40モル%である。

酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有する繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に5～70モル%、好ましくは10～65モル%、より好ましくは15～50モル%である。

【0048】

本発明(A)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0049】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリール化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0050】

具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ϵ -オクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0051】

メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0052】

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0053】

メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル

基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N,N-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど;アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど;

【0054】

10

ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);

20

【0055】

ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

【0056】

スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

40

【0057】

クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど);イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0058】

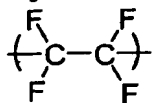
以下に一般式(I)~(X)で表される繰返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこ

50

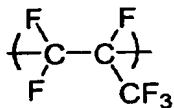
れに限定されるものではない。

【0059】

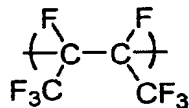
【化8】



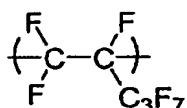
(F-1)



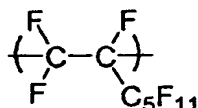
(F-2)



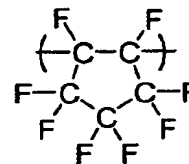
(F-3)



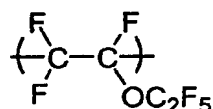
(F-4)



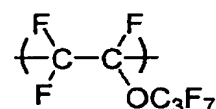
(F-5)



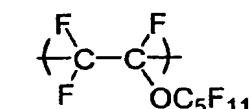
(F-6)



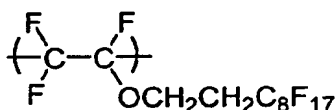
(F-7)



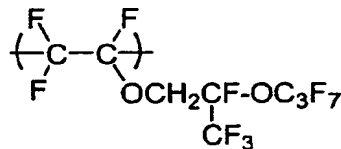
(F-8)



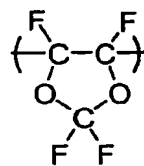
(F-9)



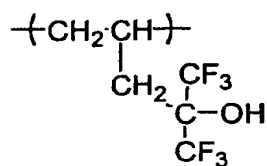
(F-10)



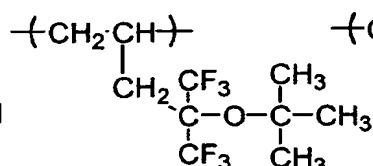
(F-11)



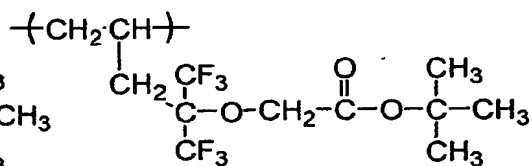
(F-12)



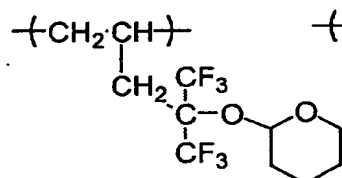
(F-13)



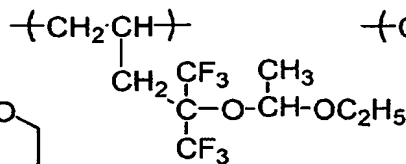
(F-14)



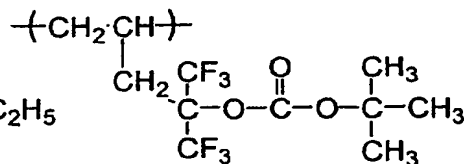
(F-15)



(F-16)



(F-17)



(F-18)

【0060】

【化9】

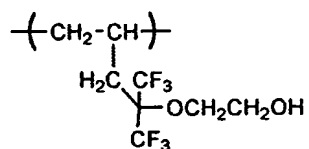
10

20

30

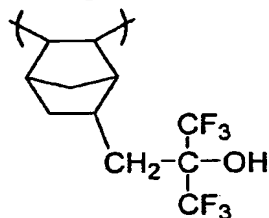
40

50

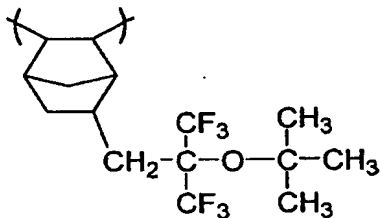


(F-18-A)

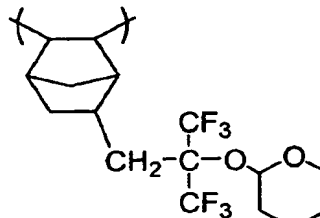
【0061】
【化10】



(F-19)

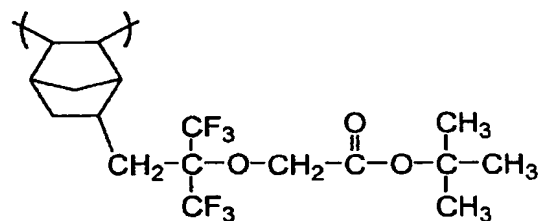


(F-20)

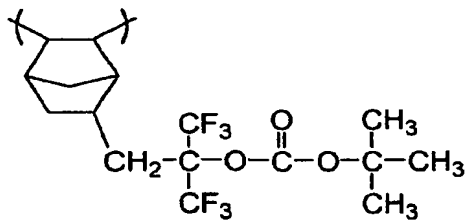


(F-21)

10



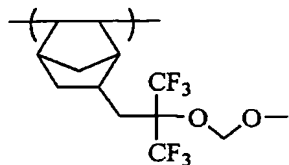
(F-22)



(F-23)

20

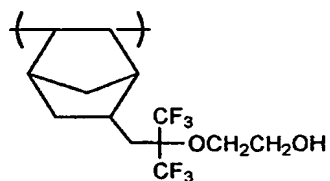
【0062】
【化11】



(F-23-A)

30

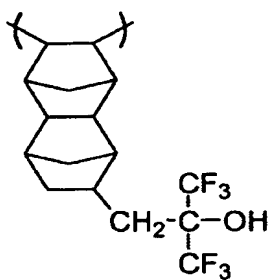
【0063】
【化12】



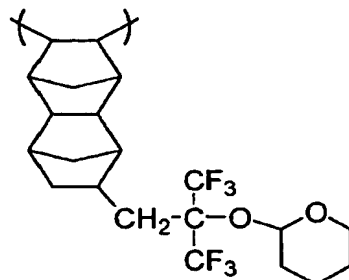
(F-23-B)

40

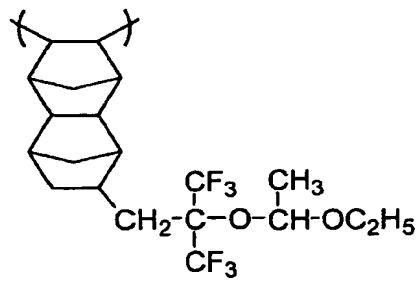
【0064】
【化13】



(F-24)

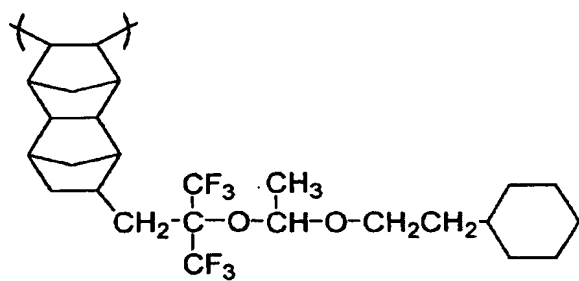


(F-25)

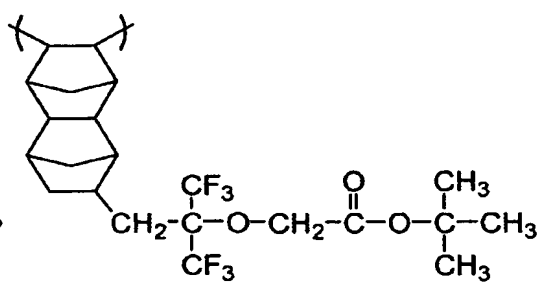


(F-26)

10



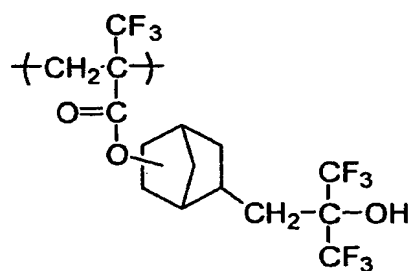
(F-27)



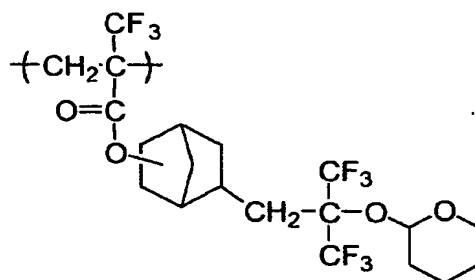
(F-28)

20

【0 0 6 5】
【1 1 4】

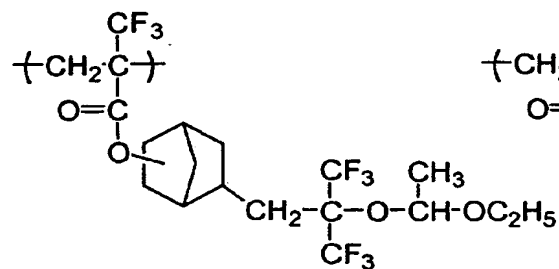


(F-29)

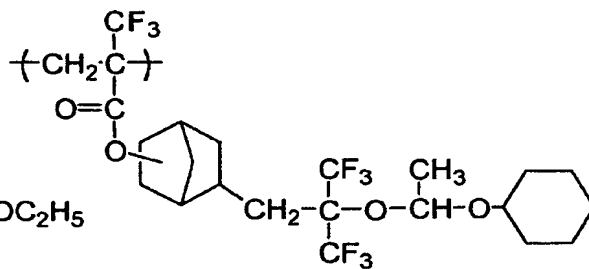


(F-30)

10

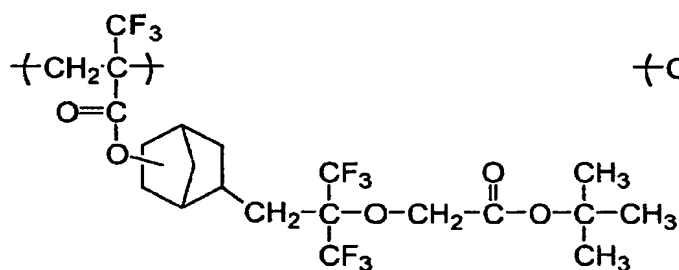


(F-31)

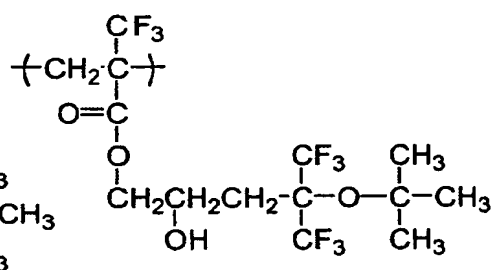


(F-32)

20

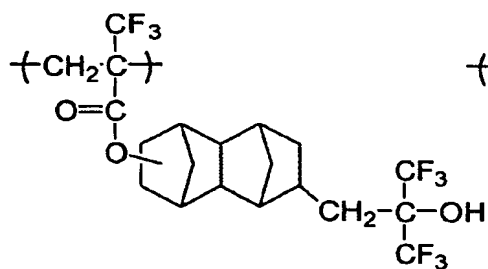


(F-33)

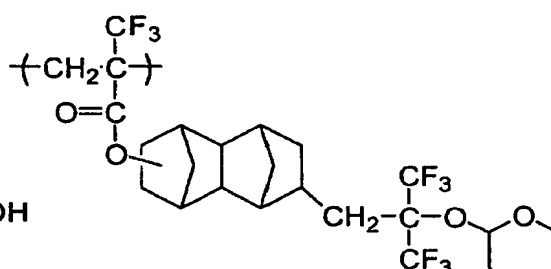


(F-34)

30



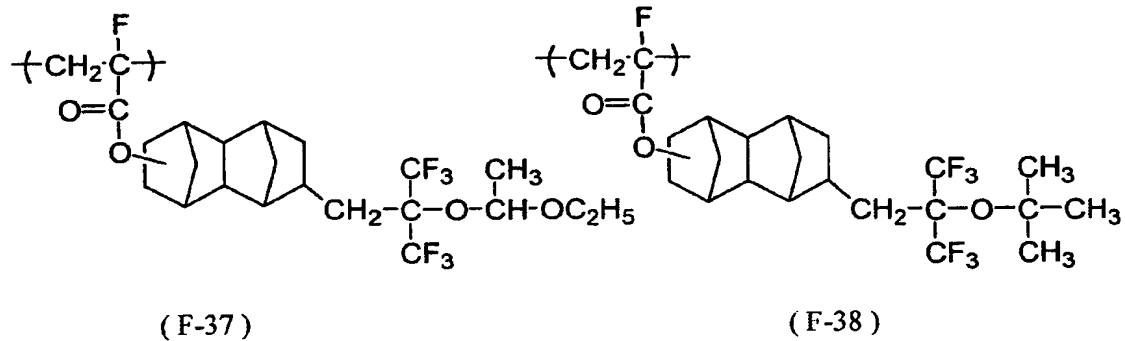
(F-35)



(F-36)

40

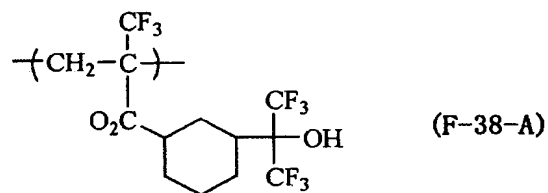
[0 0 6 6]
[化 1 5]



10

【0067】

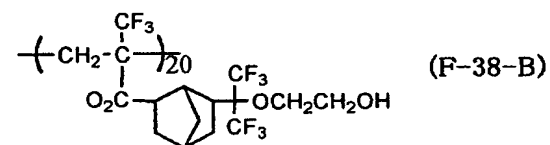
【化16】



20

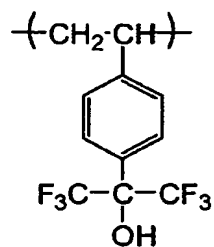
【0068】

【化17】

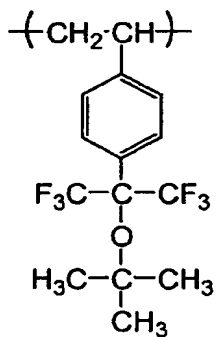


【0069】

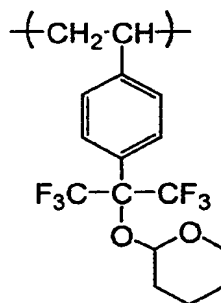
【化18】



(F-39)

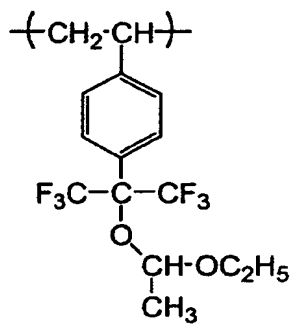


(F-40)

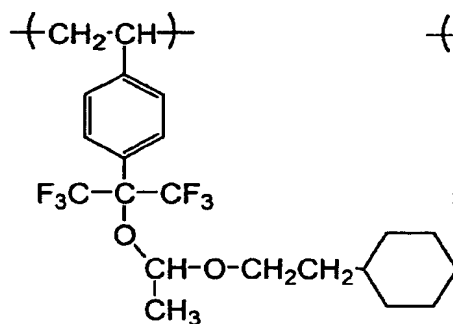


(F-41)

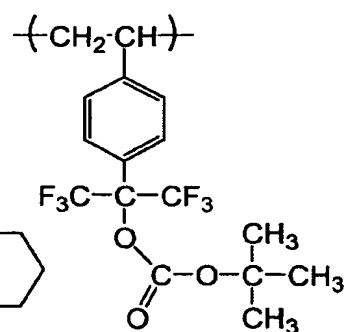
10



(F-42)



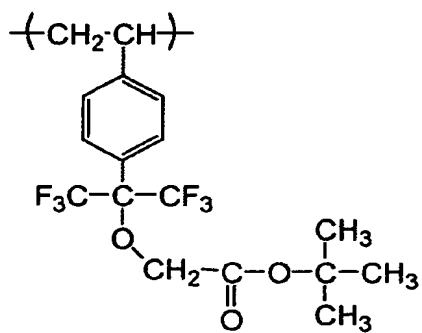
(F-43)



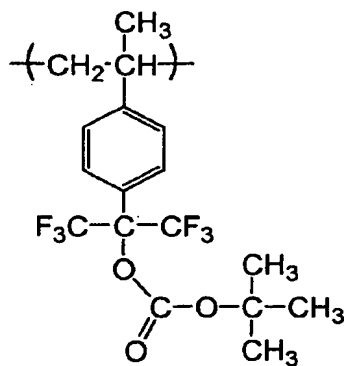
(F-44)

20

【0070】
【化19】



(F-45)

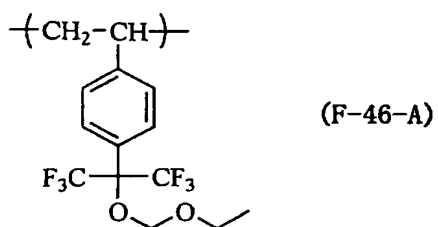


(F-46)

30

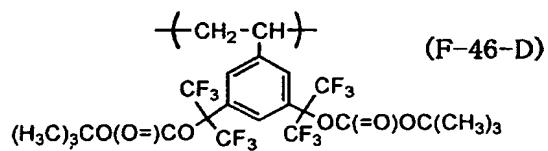
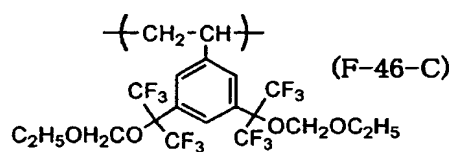
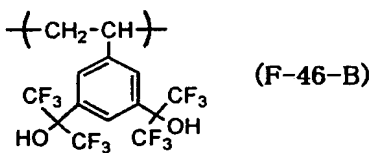
40

【0071】
【化20】



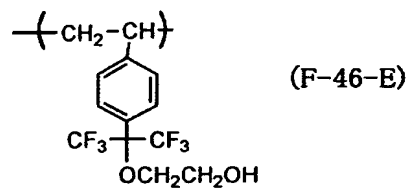
【 0 0 7 2 】
【 化 2 1 】

10



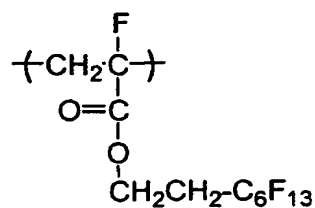
20

【 0 0 7 3 】
【 化 2 2 】

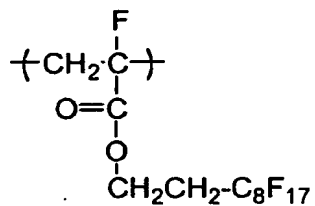


30

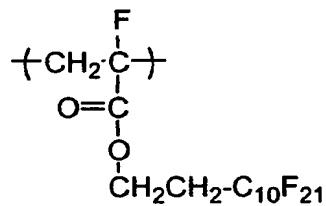
【 0 0 7 4 】
【 化 2 3 】



(F-47)

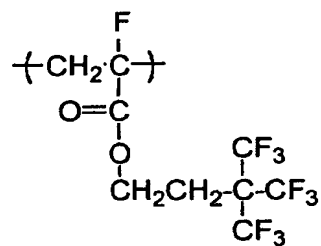


(F-48)

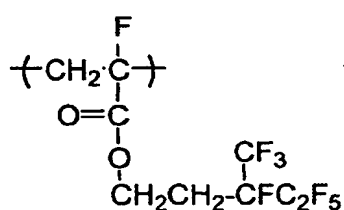


(F-49)

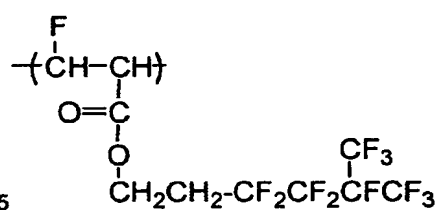
10



(F-50)

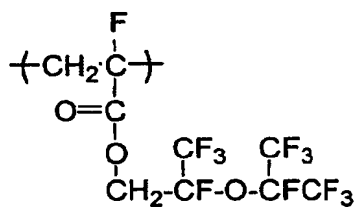


(F-51)

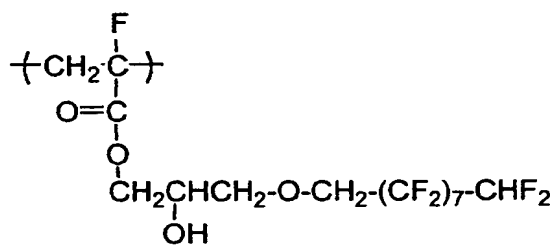


(F-52)

20



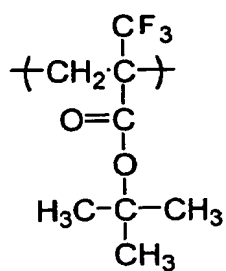
(F-53)



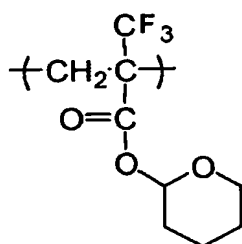
(F-54)

30

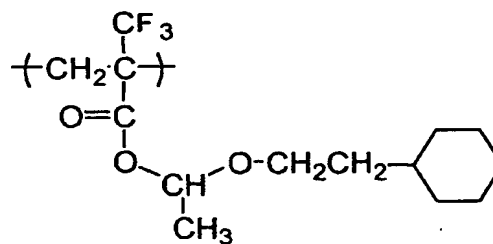
【 0 0 7 5 】
【 化 2 4 】



(B-1)

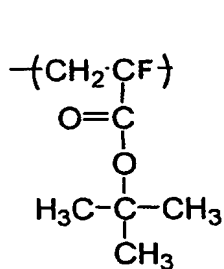


(B-2)

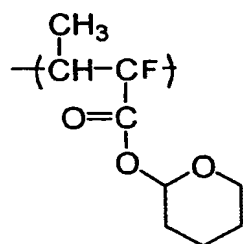


(B-3)

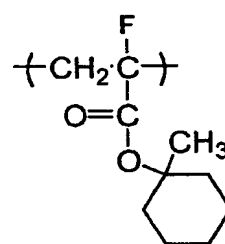
10



(B-4)

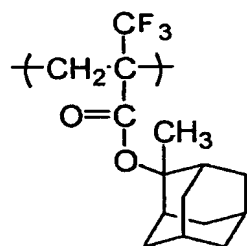


(B-5)

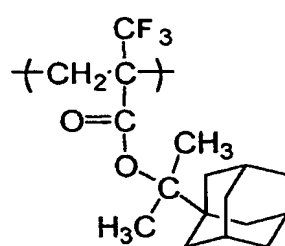


(B-6)

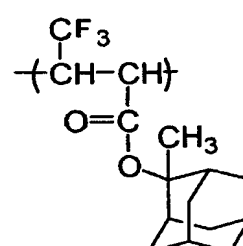
20



(B-7)

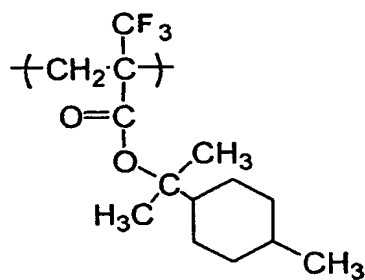


(B-8)

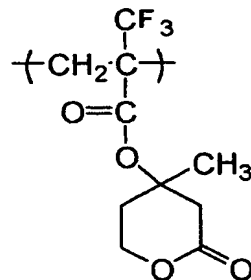


(B-9)

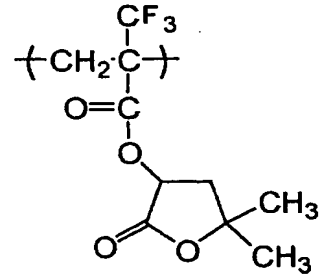
30



(B-10)

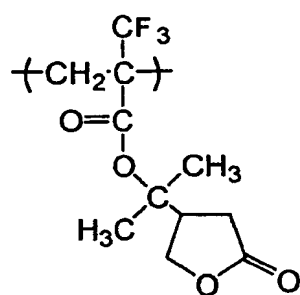


(B-11)

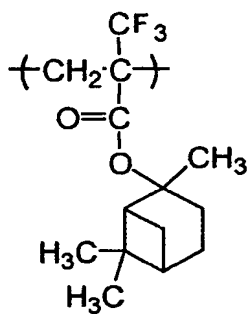


(B-12)

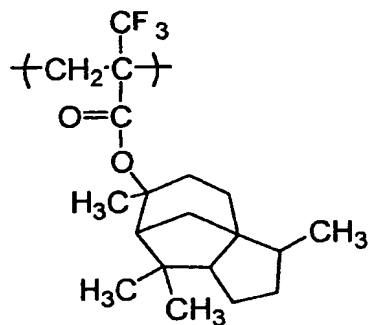
40



(B-13)



(B-14)

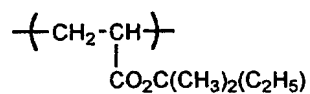


(B-15)

10

【0077】

【126】

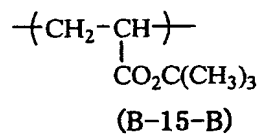


(B-15-A)

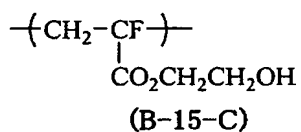
【0078】

【127】

20



(B-15-B)

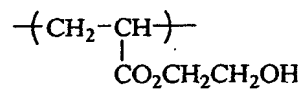


(B-15-C)

【0079】

【128】

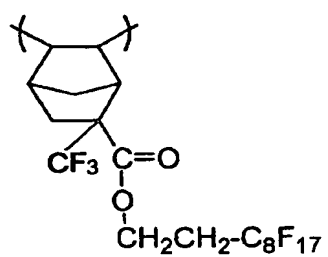
30



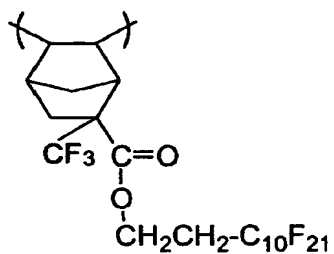
(B-15-D)

【0080】

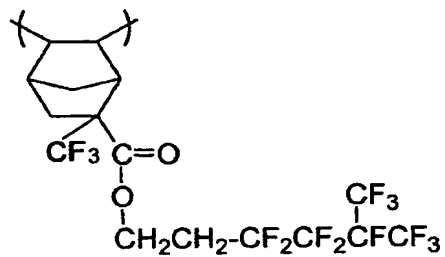
【129】



(F-55)

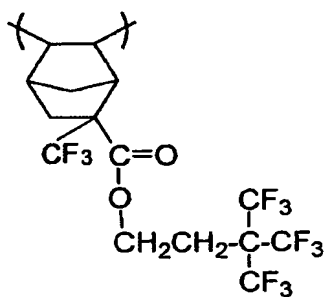


(F-56)

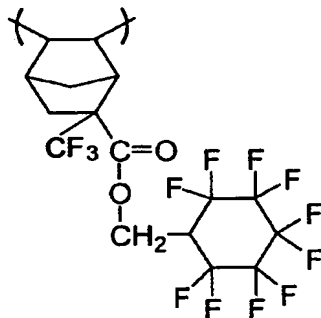


(F-57)

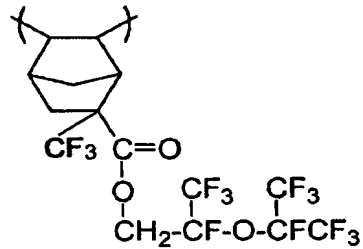
10



(F-58)

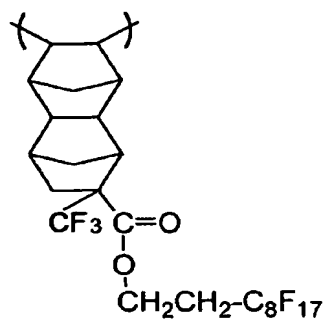


(F-59)

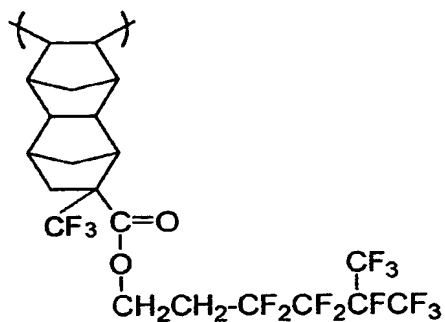


(F-60)

20



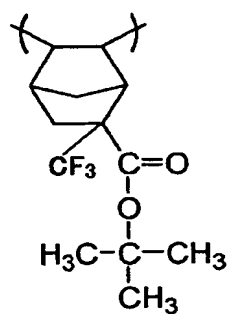
(F-61)



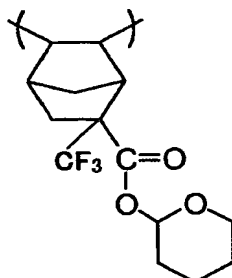
(F-62)

30

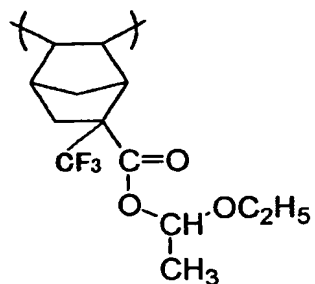
【 0 0 8 1 】
【 1 3 0 】



(B-16)

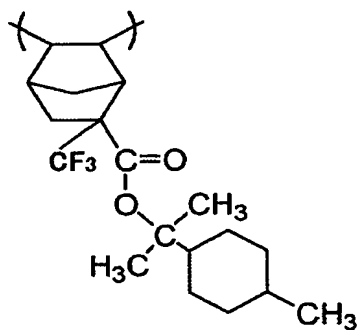


(B-17)

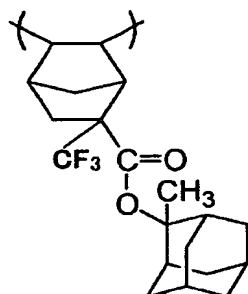


(B-18)

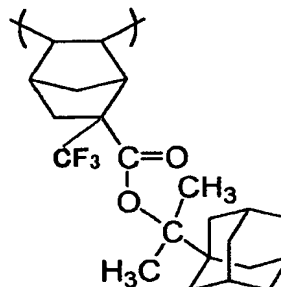
10



(B-19)



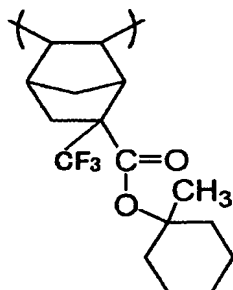
(B-20)



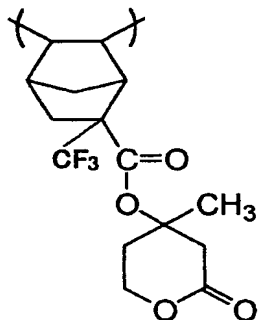
(B-21)

20

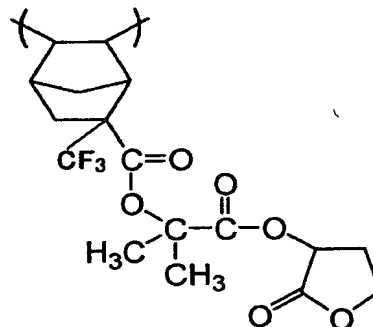
[0 0 8 2]
[1 1 3 1]



(B-22)



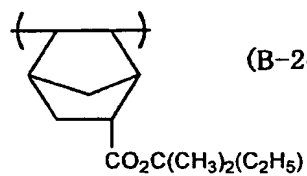
(B-23)



(B-24)

30

[0 0 8 3]
[1 1 3 2]



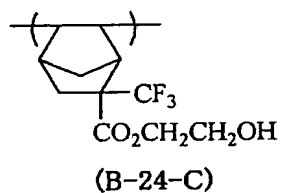
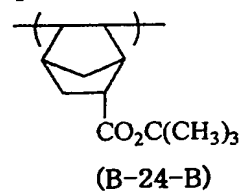
(B-24-A)

40

50

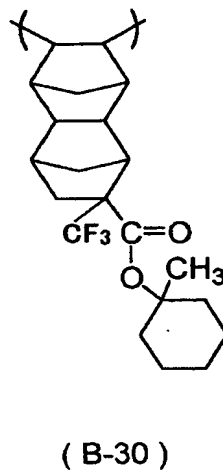
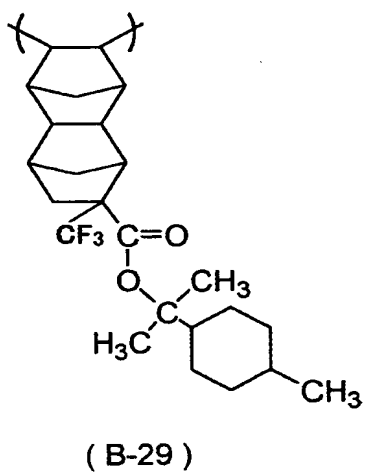
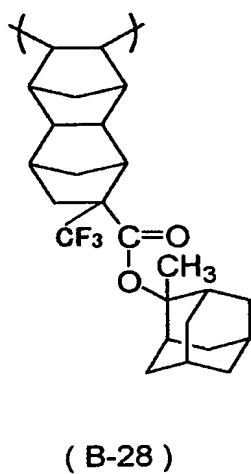
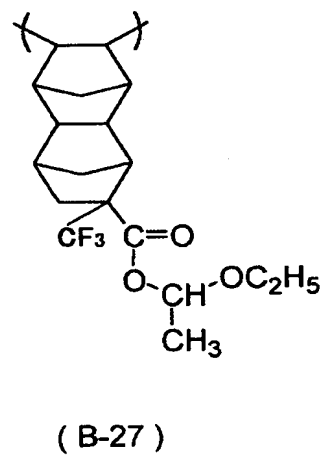
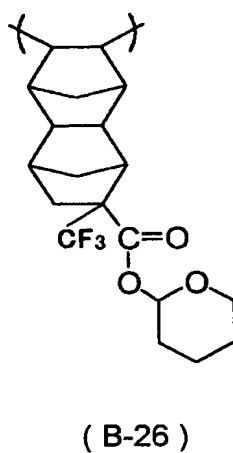
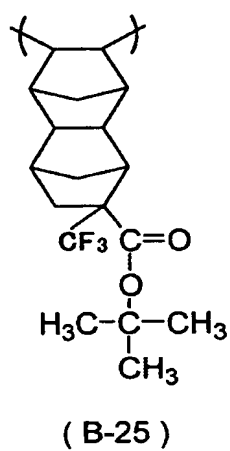
【 0 0 8 4 】

【 化 3 3 】



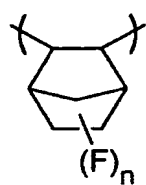
【 0 0 8 5 】

【 化 3 4 】



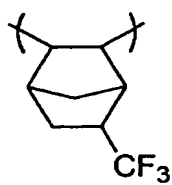
【 0 0 8 6 】

【 化 3 5 】

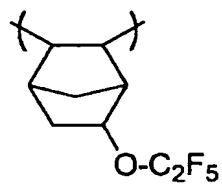


(F-63)

n=8



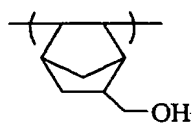
(F-64)



(F-65)

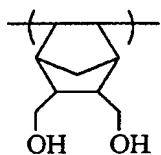
10

【0087】
【化36】



(F-65-A)

【0088】
【化37】

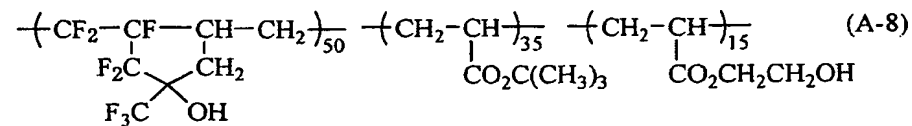
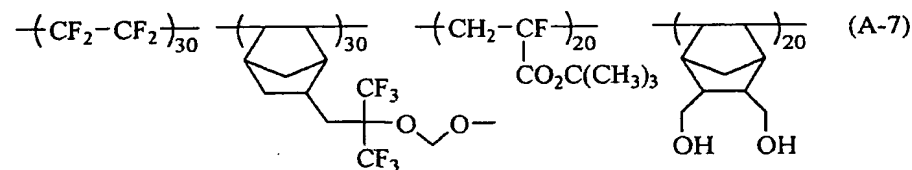
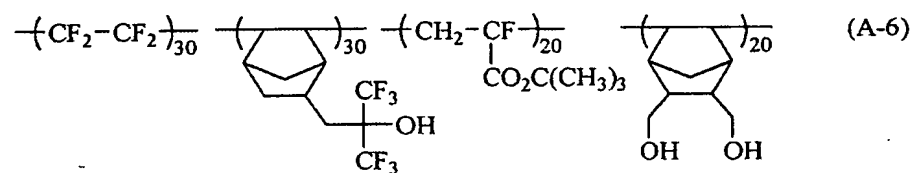
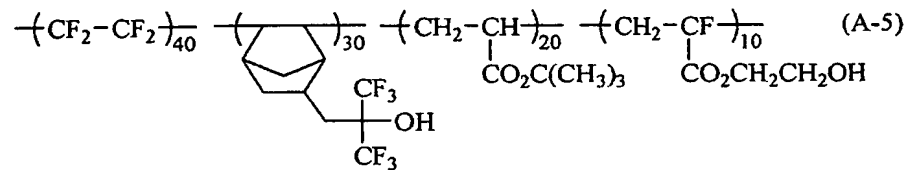
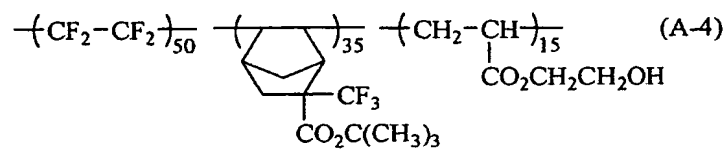
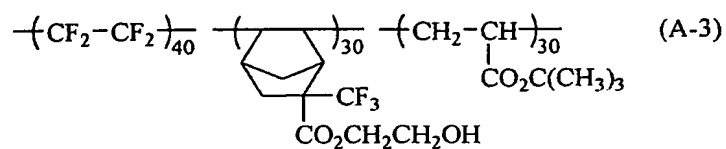
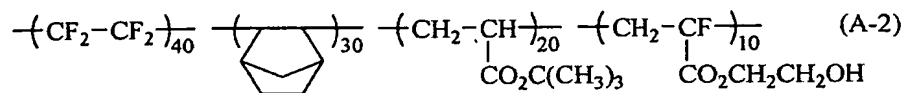
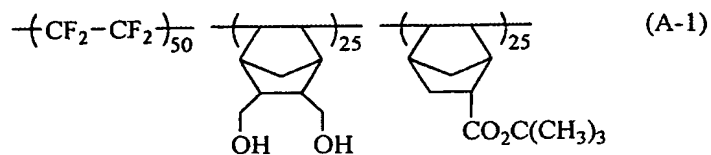


(F-65-B)

20

【0089】
以下、本発明の樹脂（A）の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0090】
【化38】



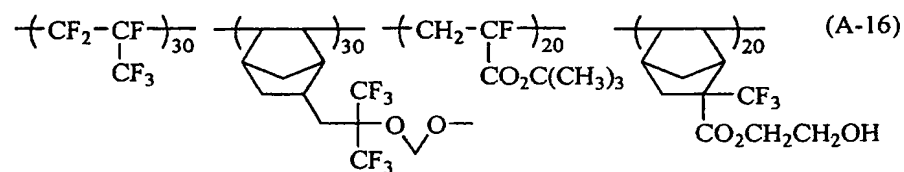
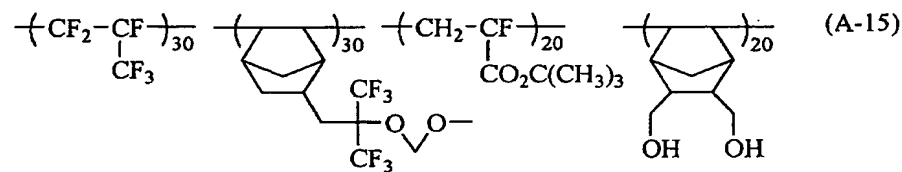
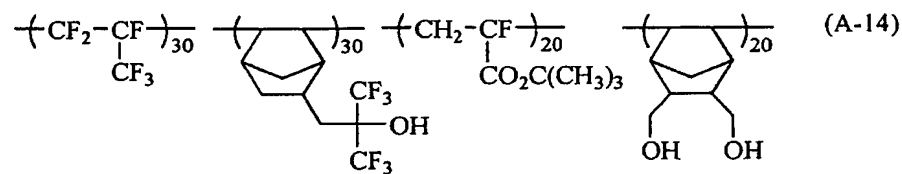
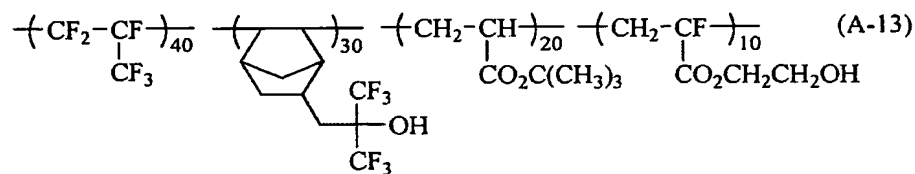
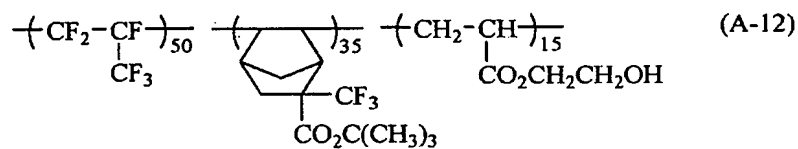
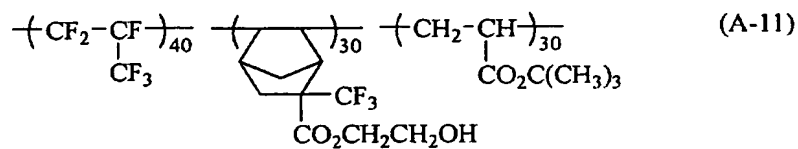
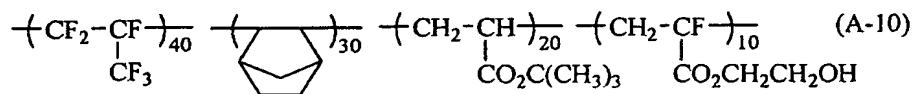
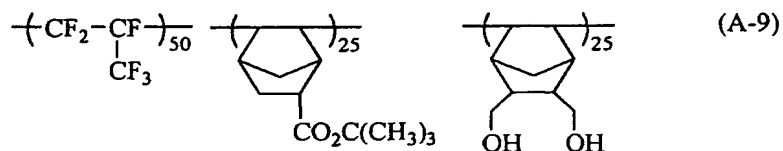
【 0 0 9 1 】
【 化 3 9 】

10

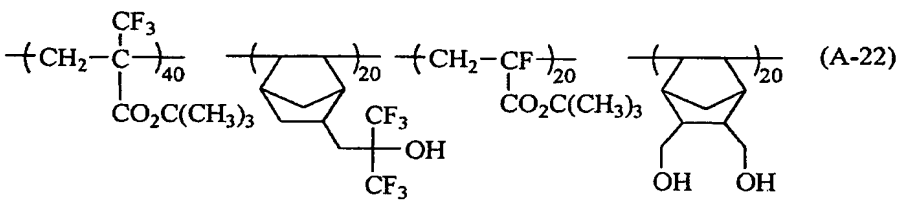
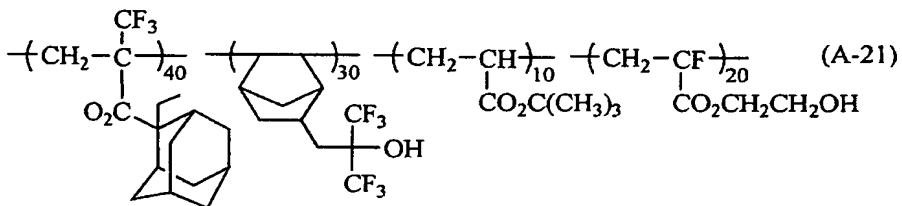
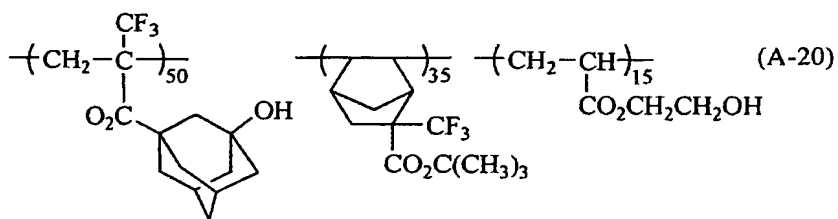
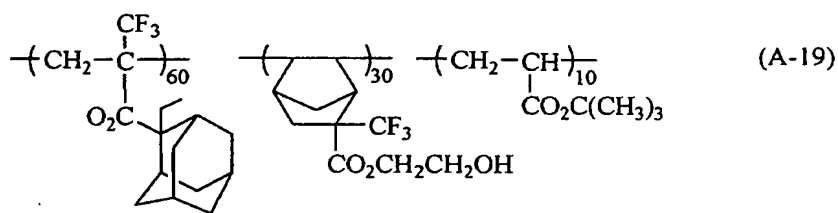
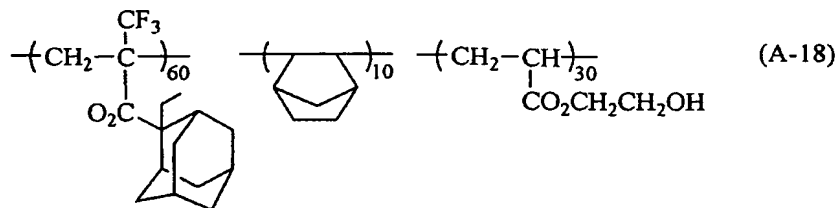
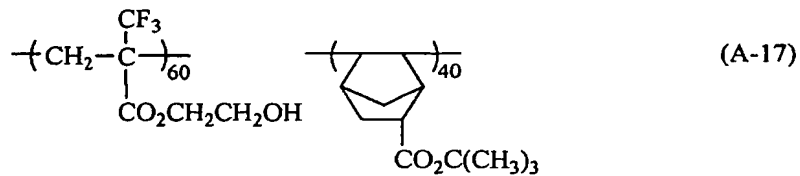
20

30

40



【 0 0 9 2 】
【 1 4 0 】



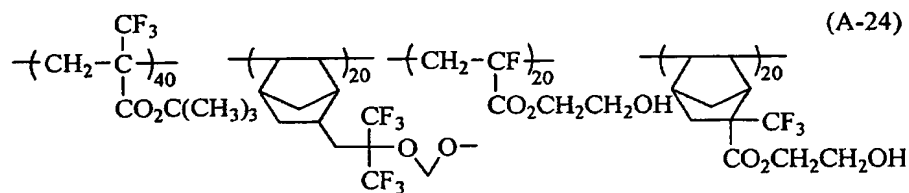
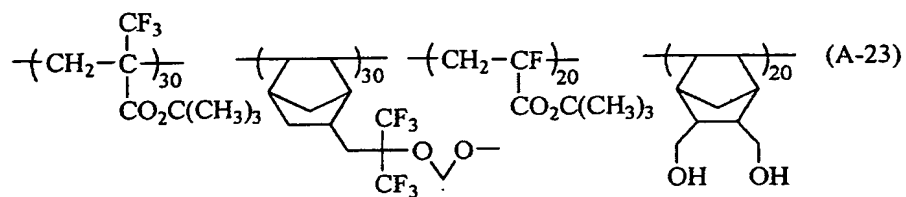
【 0 0 9 3 】
【 4 4 1 1 】

10

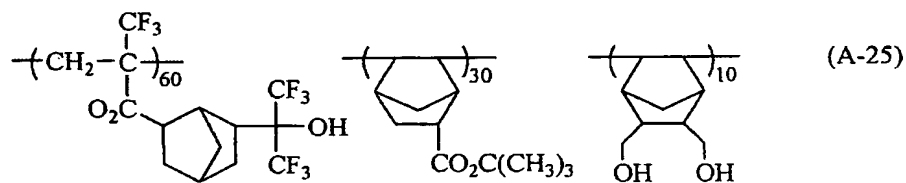
20

30

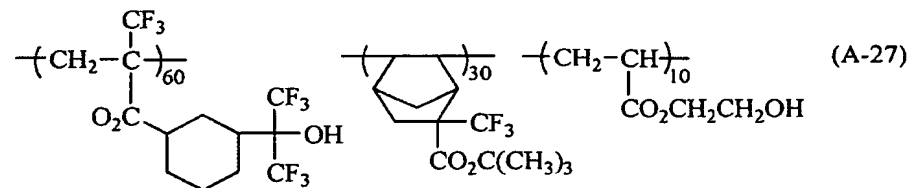
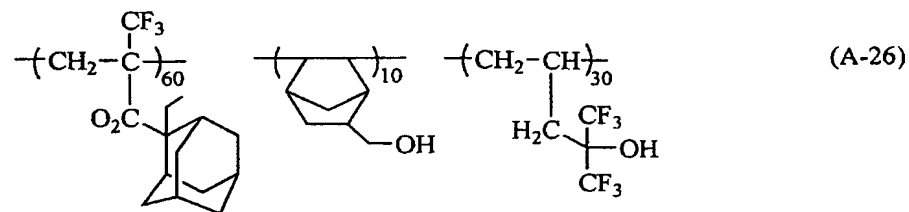
40



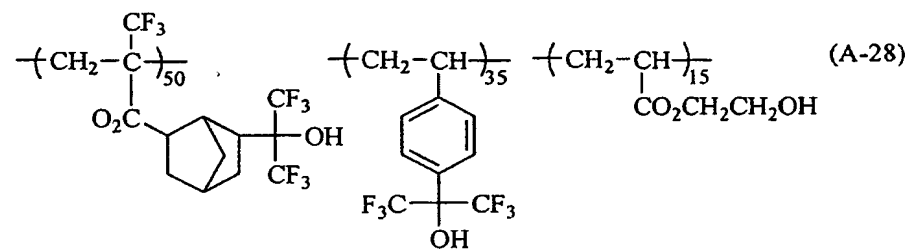
10



20

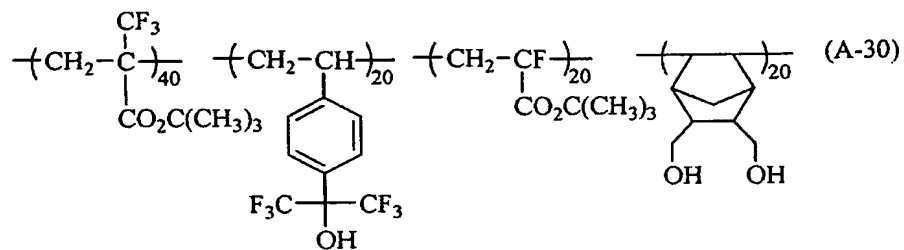
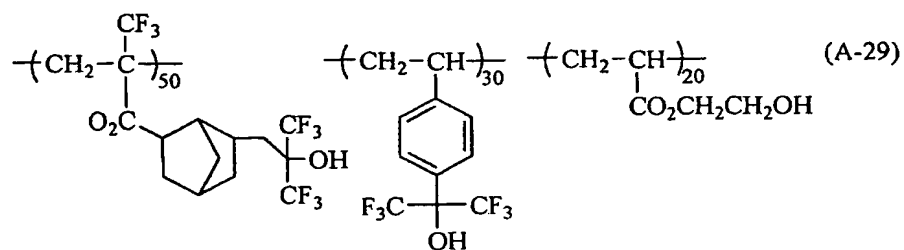


30

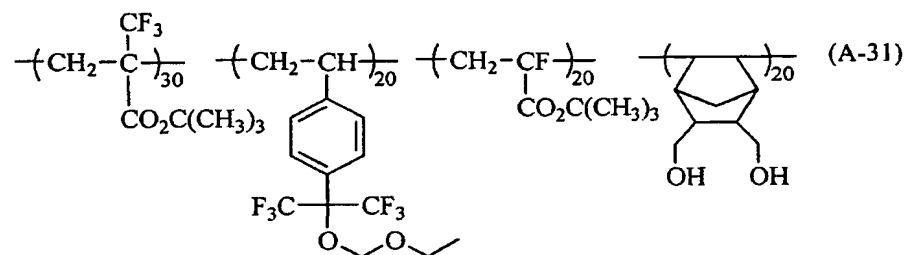


40

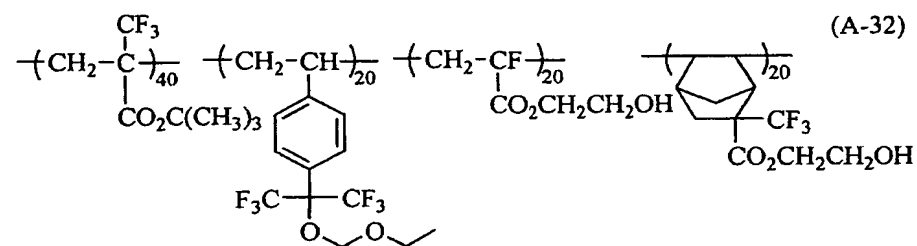
【 0 0 9 4 】
【 1 4 2 】



10



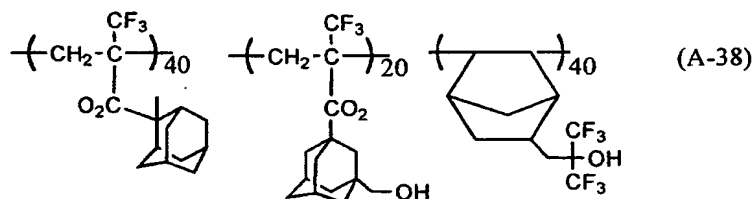
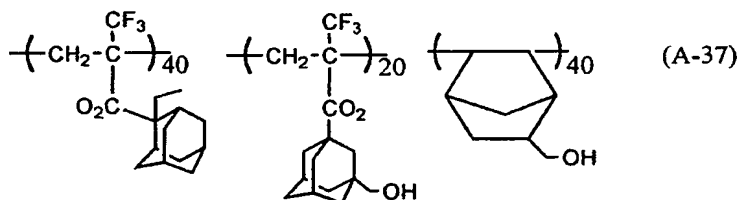
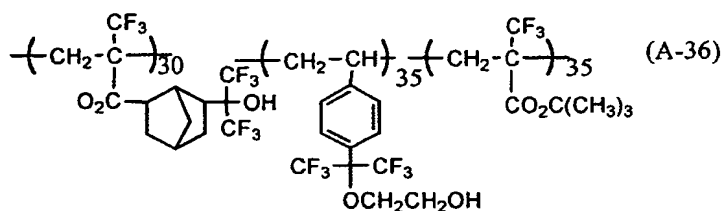
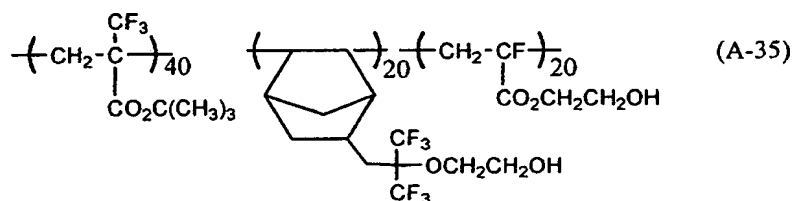
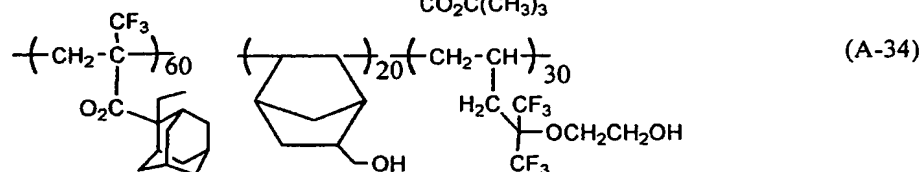
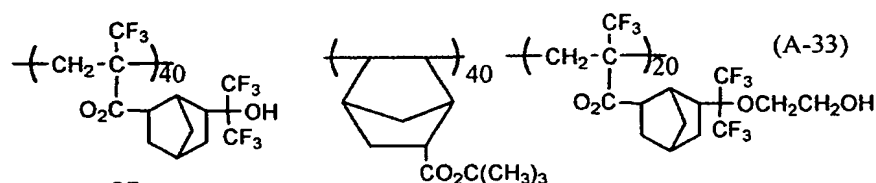
20



30

【 0 0 9 5 】

【 化 4 3 】



【0096】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0097】

上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000の範囲で使用される。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0098】

樹脂(A)は、現像欠陥がより改良されることから、分子量1000以下の成分の含有量

10

20

30

40

50

が15質量%以下、好ましくは10質量%以下、更に好ましくは8質量%以下に低減されることが好ましい。

低分子量成分の低減化は、重合反応により得られた樹脂を良溶媒に溶かした後、貧溶媒を加えて樹脂の高分子量成分を沈殿させる分別処理により行うことができる。

【0099】

本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~100質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

【0100】

【2】(B) 活性光線の照射により、酸を発生する化合物

本発明で使用される活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F2エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0101】

また、その他の本発明に用いられる活性光線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlih an et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0102】

また、これらの活性光線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1

972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0103】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0104】

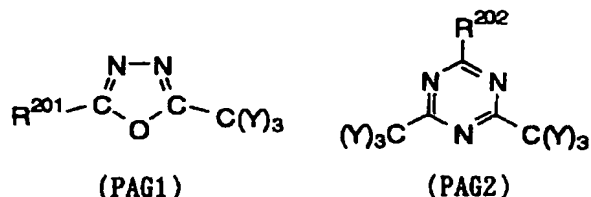
上記活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0105】

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体

【0106】

【化44】



【0107】

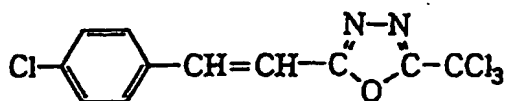
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0108】

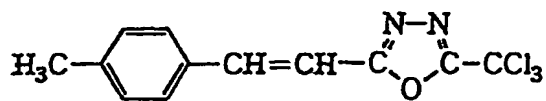
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0109】

【化45】

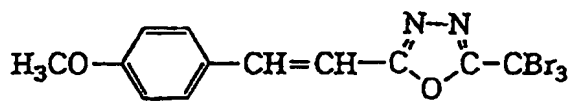


(PAG1-1)

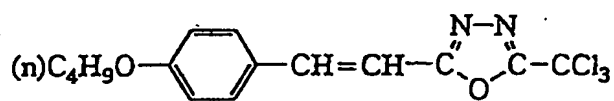


(PAG1-2)

10

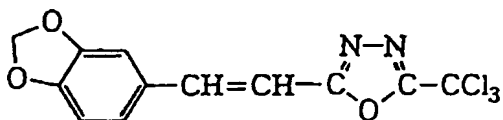


(PAG1-3)

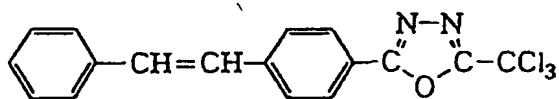


(PAG1-4)

20

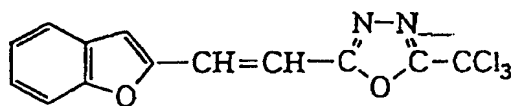


(PAG1-5)

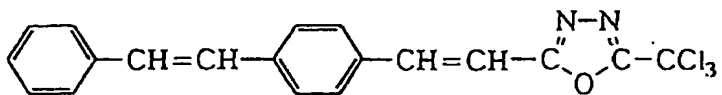


(PAG1-6)

30



(PAG1-7)

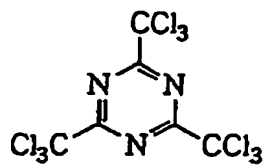


(PAG1-8)

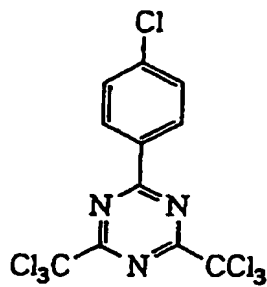
40

【0110】

【化46】

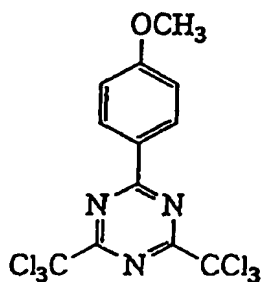


(PAG2-1)

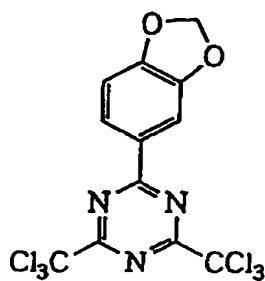


(PAG2-2)

10

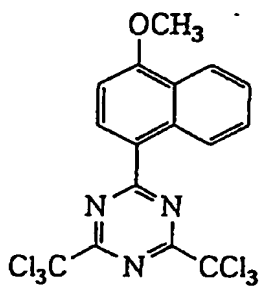


(PAG2-3)

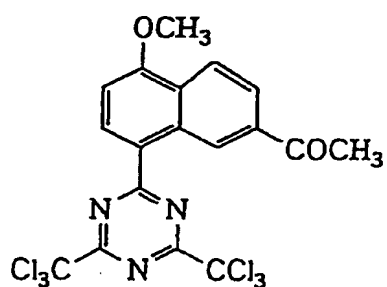


(PAG2-4)

20

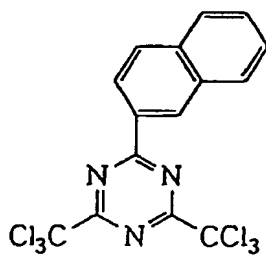


(PAG2-5)

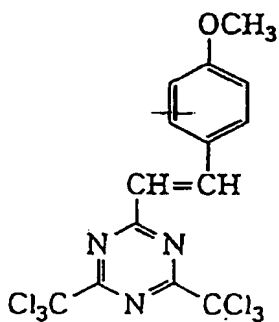


(PAG2-6)

30



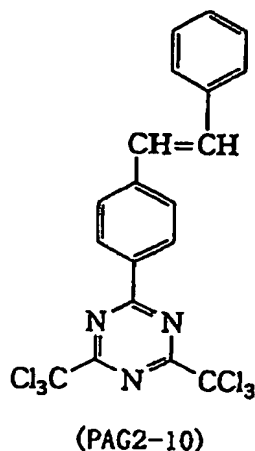
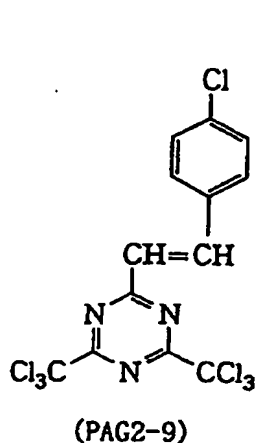
(PAG2-7)



(PAG2-8)

40

【 0 1 1 1 】
【 1 4 4 7 】



10

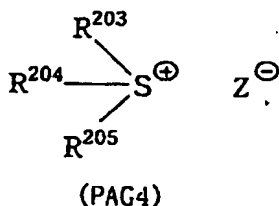
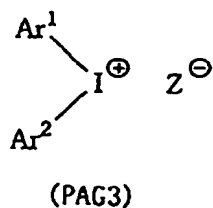
【0112】

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩

【0113】

【化48】

20



【0114】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

30

【0115】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

40

【0116】

Z^- はアニオンを表し、具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸 (例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸) 等の各アニオンが挙げられる。

【0117】

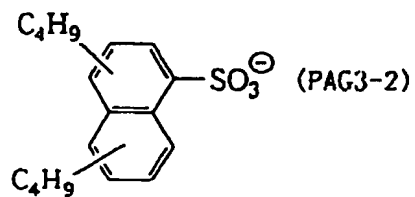
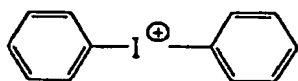
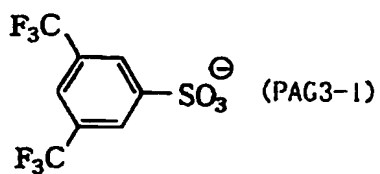
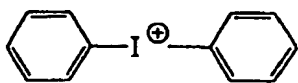
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0118】

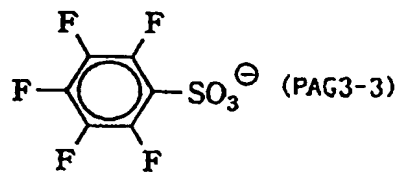
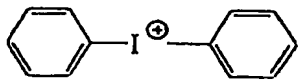
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

【0119】
【化49】

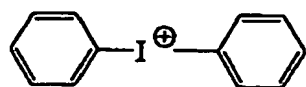


10

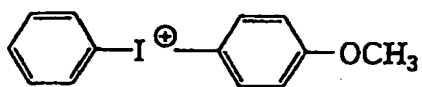
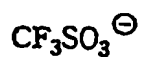


20

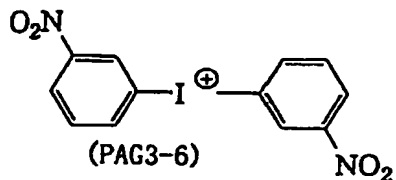
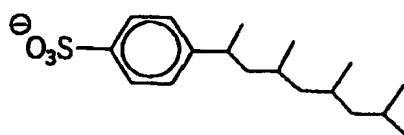
【0120】
【化50】



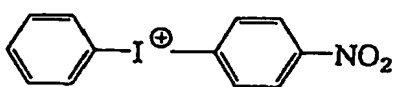
(PAG3-4)



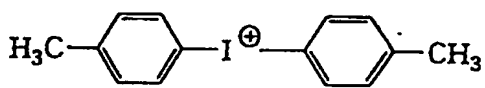
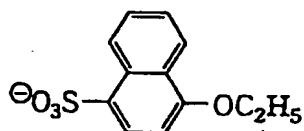
(PAG3-5)



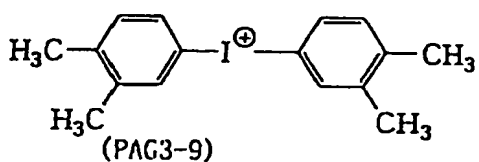
(PAG3-6)



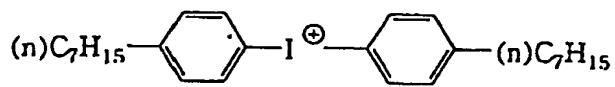
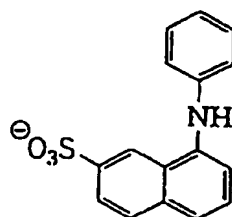
(PAG3-7)



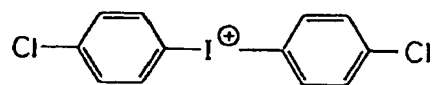
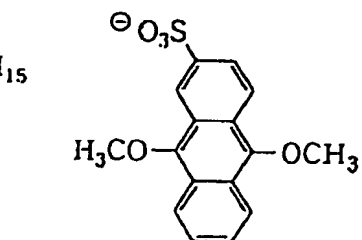
(PAG3-8)



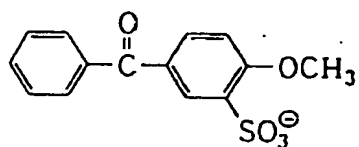
(PAG3-9)



(PAG3-10)



(PAG3-11)



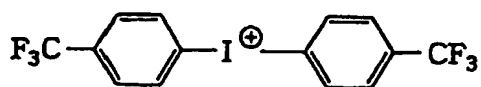
10

20

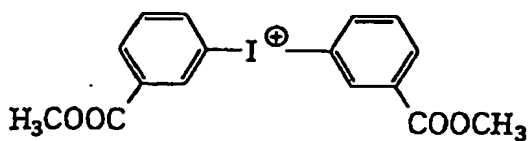
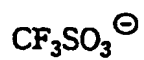
30

40

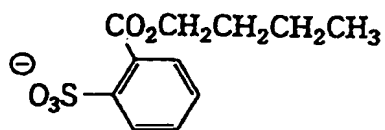
【 0 1 2 1 】
 【 1 5 1 】



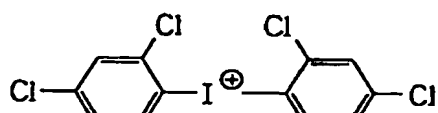
(PAG3-12)



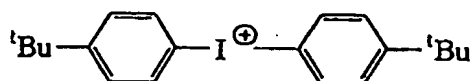
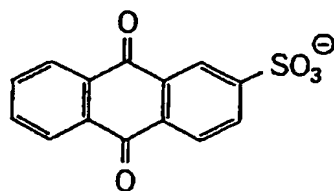
(PAG3-13)



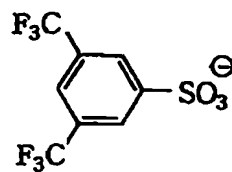
10



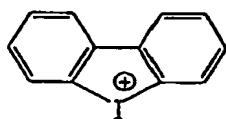
(PAG3-14)



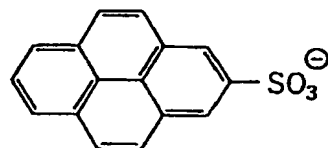
(PAG3-15)



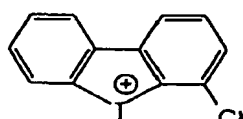
20



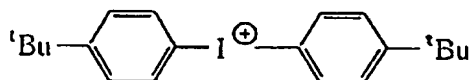
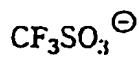
(PAG3-16)



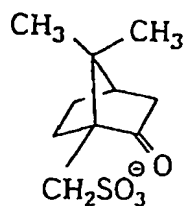
30



(PAG3-17)

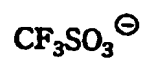
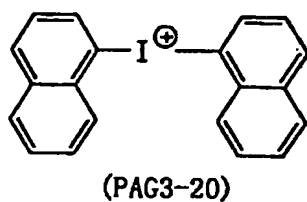
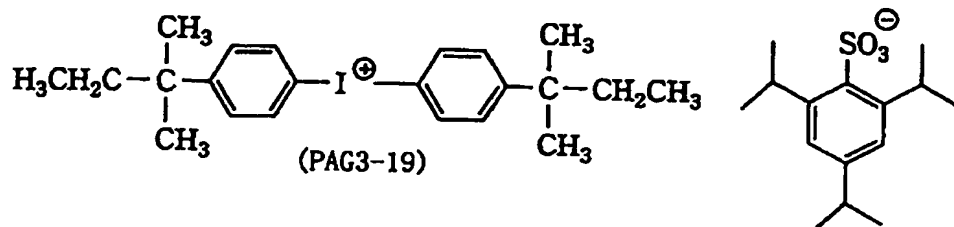


(PAG3-18)

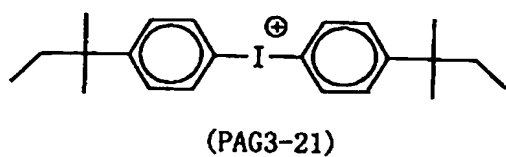


40

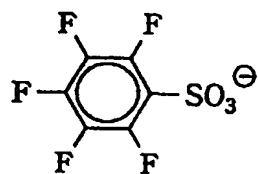
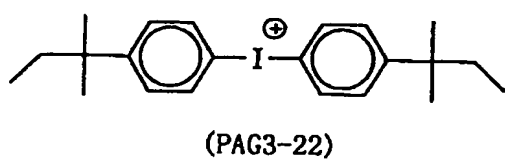
【 0 1 2 2 】
【 化 5 2 】



10

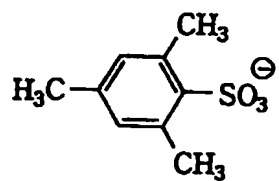
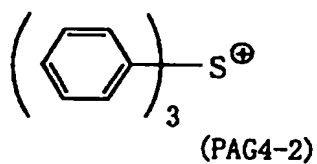
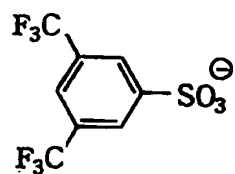
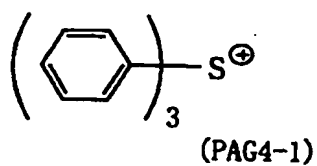


20

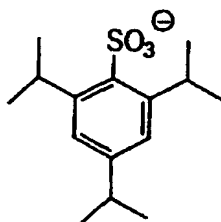
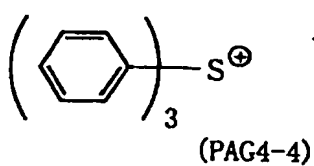
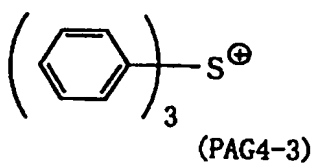


30

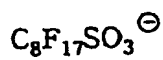
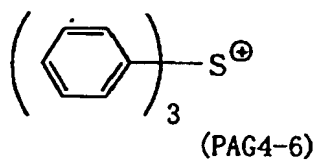
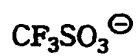
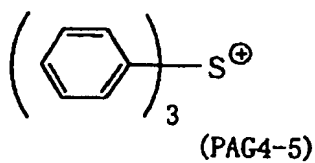
【 0 1 2 3 】
 【 1 5 3 】



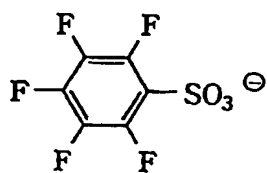
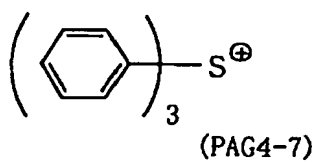
10



20

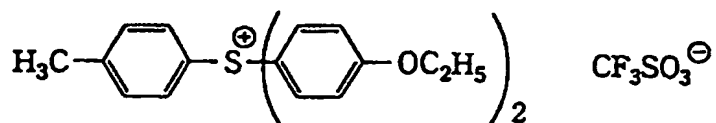


30

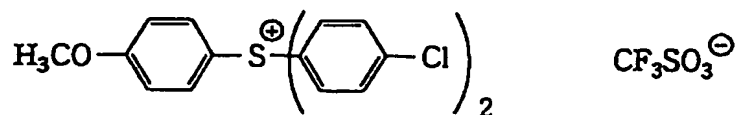


40

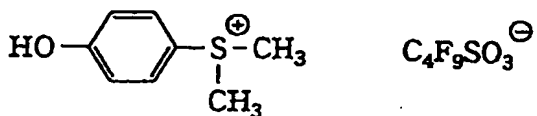
【 0 1 2 4 】
【 1 5 4 】



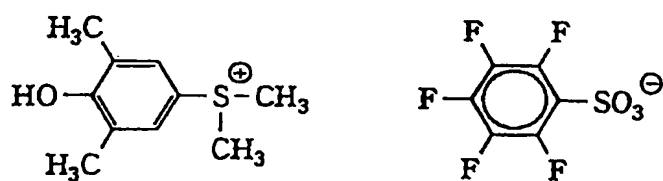
(PAG4-8)



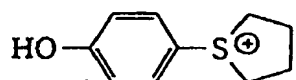
(PAG4-9)



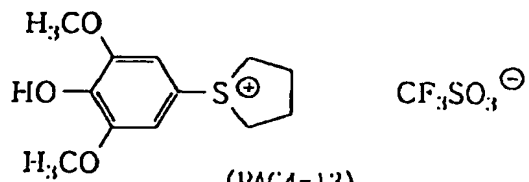
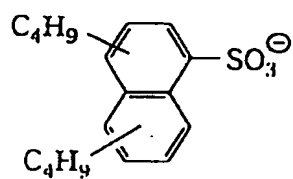
(PAG4-10)



(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

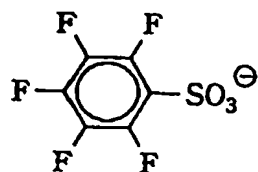
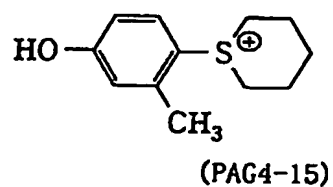
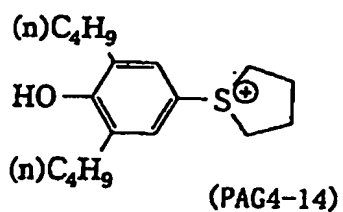
【 0 1 2 5 】
【 1 2 5 5 】

10

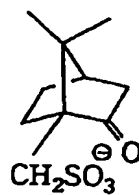
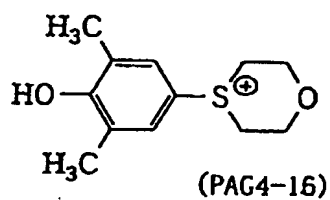
20

30

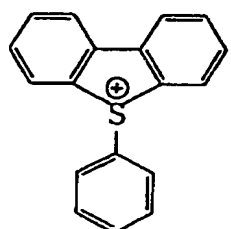
40



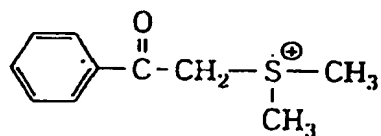
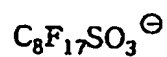
10



20



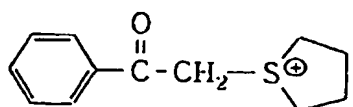
(PAG4-17)



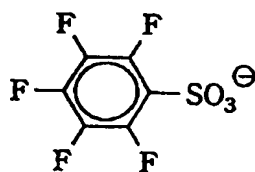
(PAG4-18)



30

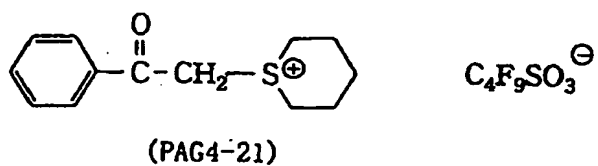
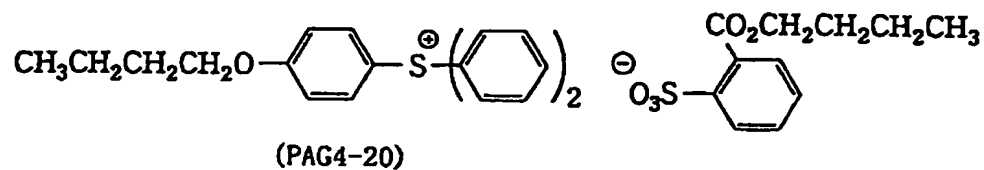


(PAG4-19)

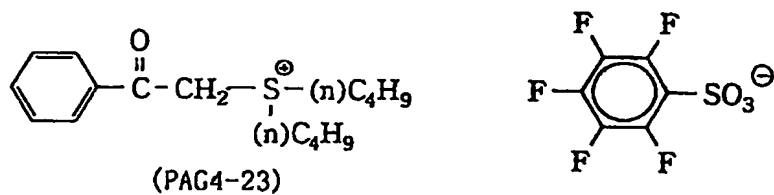
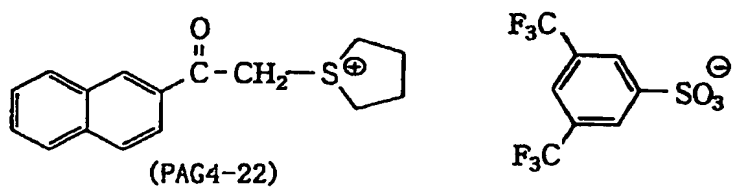


40

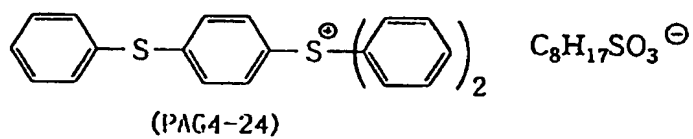
【 0 1 2 6 】
 【 1 5 6 】



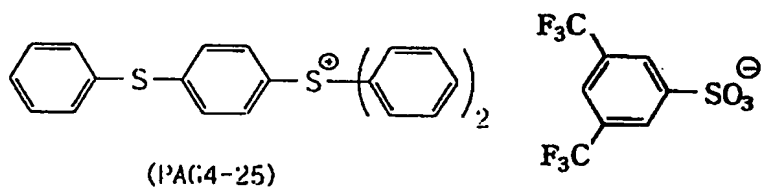
10



20

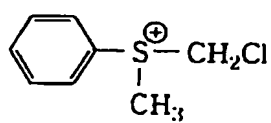
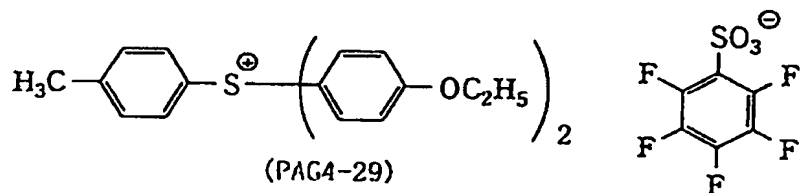
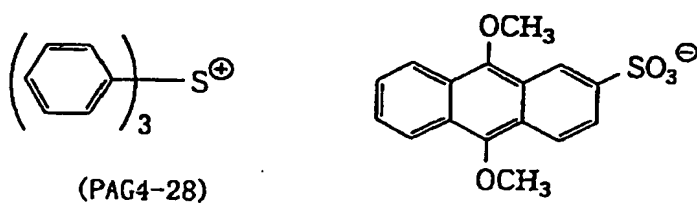
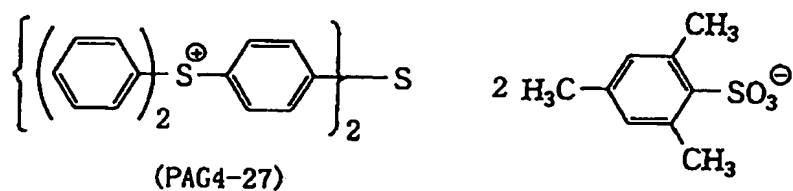
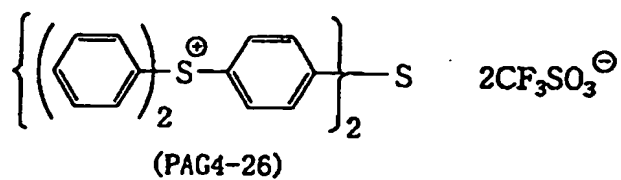


30

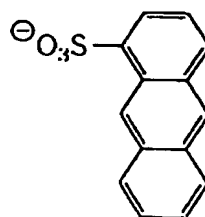


【 0 1 2 7 】
【 1 5 7 】

40



(PAG4-30)



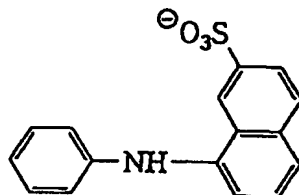
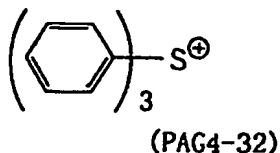
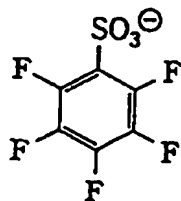
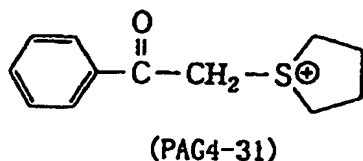
【 0 1 2 8 】
【 1 5 8 】

10

20

30

40



10

【0129】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

20

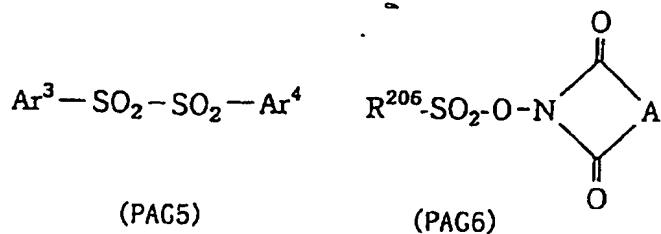
【0130】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体

30

【0131】

【化59】



40

【0132】

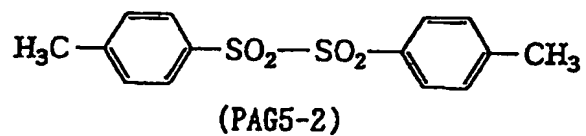
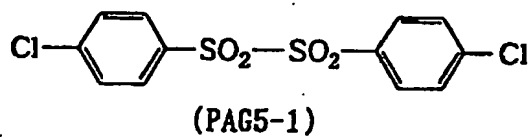
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0133】

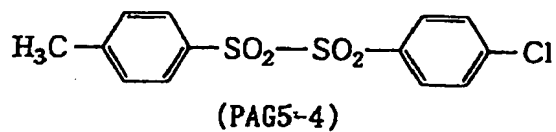
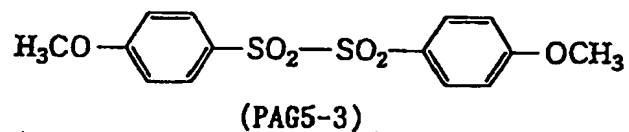
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0134】

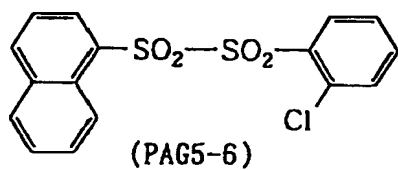
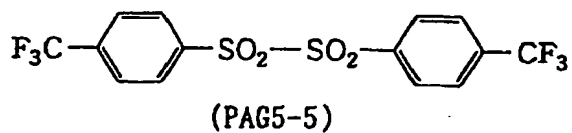
【化60】



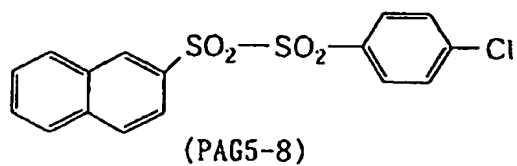
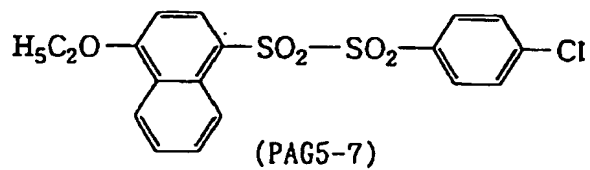
10



20

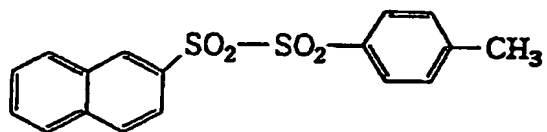


30

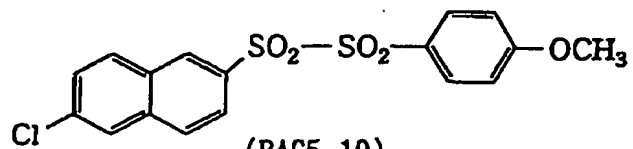


40

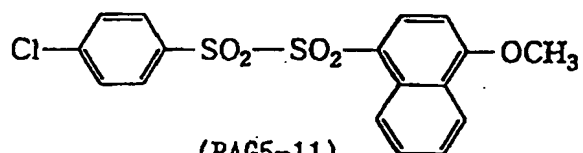
【 0 1 3 5 】
【 化 6 1 】



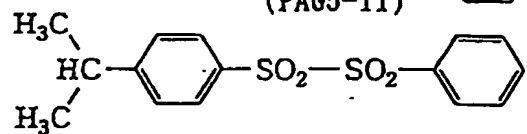
(PAG5-9)



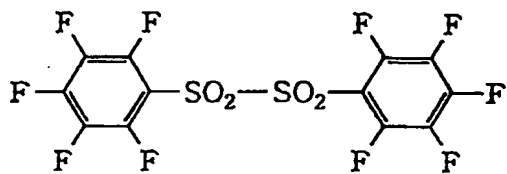
(PAG5-10)



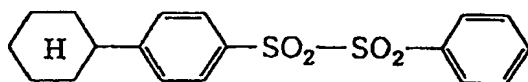
(PAG5-11)



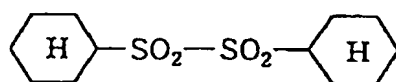
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

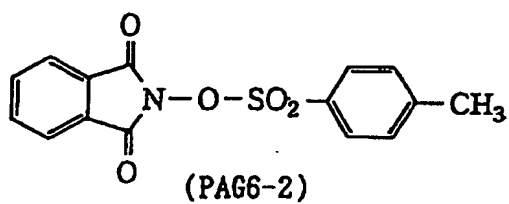
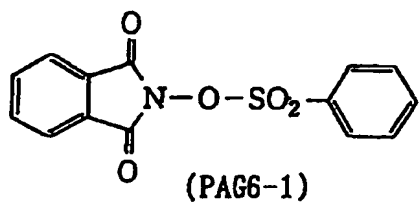
10

20

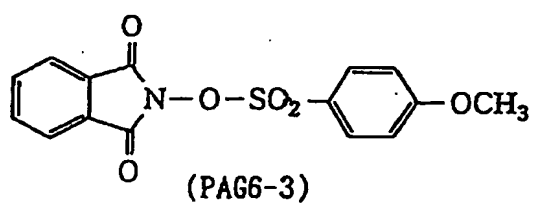
30

【 0 1 3 6 】
【 化 6 2 】

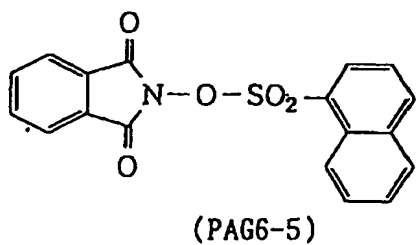
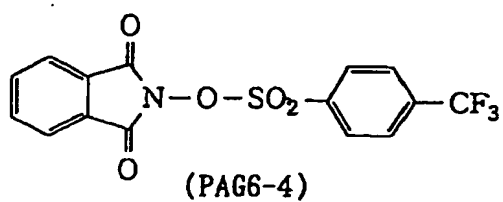
40



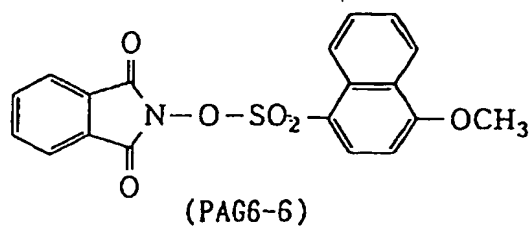
10



20

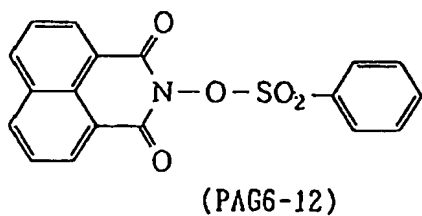
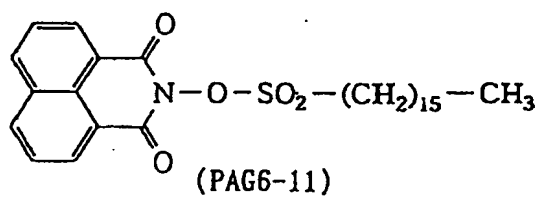
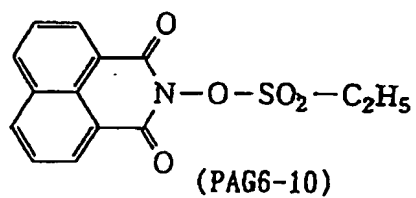
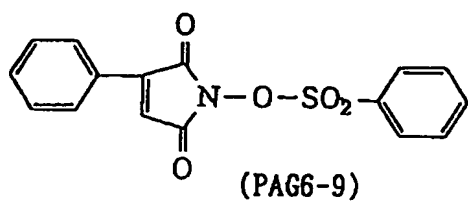
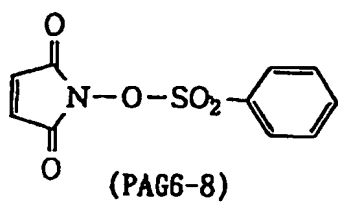
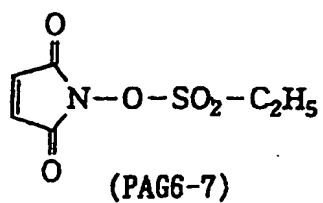


30

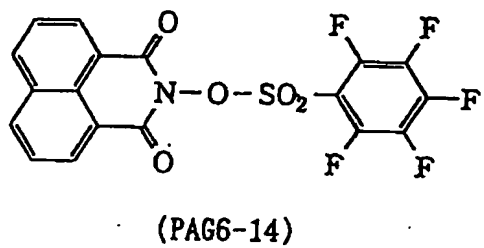
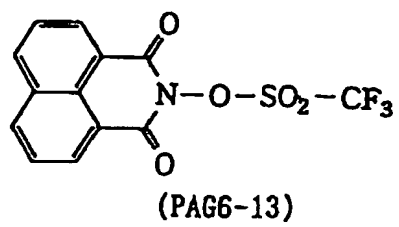


40

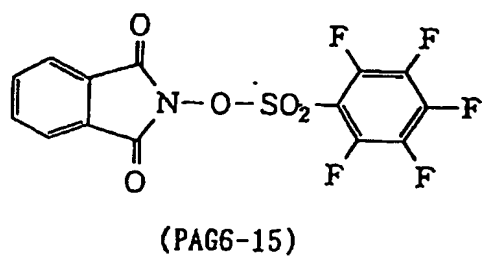
【 0 1 3 7 】
【 1 6 3 】



【 0 1 3 8 】
【 1 6 4 】

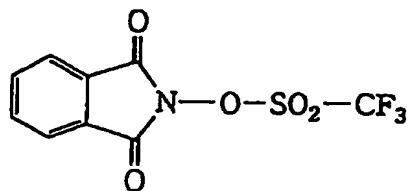


10

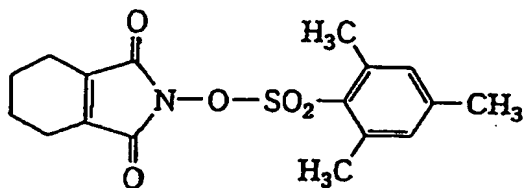


20

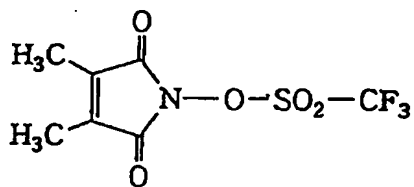
【 0 1 3 9 】
【 化 6 5 】



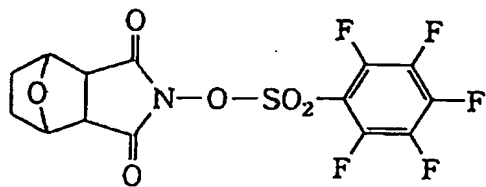
(PAG6-16)



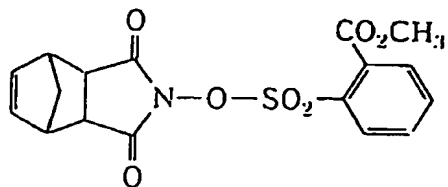
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



(PAG6-20)

10

20

30

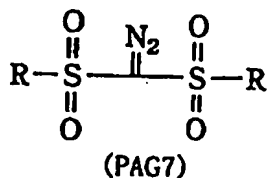
40

【0140】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体

【0141】

【化66】



【0142】

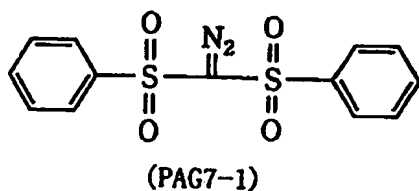
ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。

10

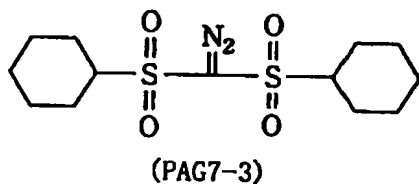
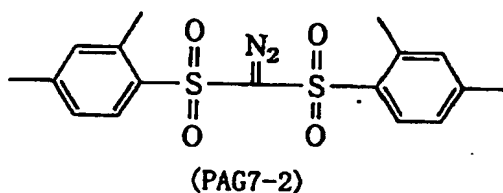
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0143】

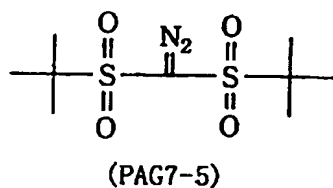
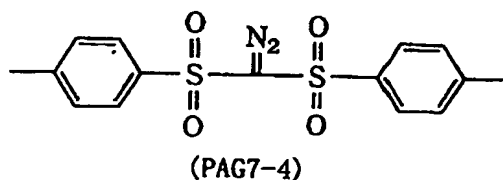
【化67】



20



30



40

【0144】

活性光線の照射により、酸を発生する化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20質量%であり、好ましくは0.5から10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使

50

用しても良い。

【0145】

[3] (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤 (フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤) のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記 (C) 界面活性剤を含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの (C) 界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0146】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₆F₁₃基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレ

ート)との共重合体、C₆F₁₁基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、C₆F₁₁基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0147】

(C)界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0148】

[4] (D) 酸拡散抑制剤

10

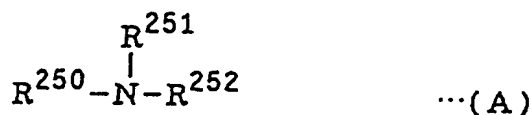
本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

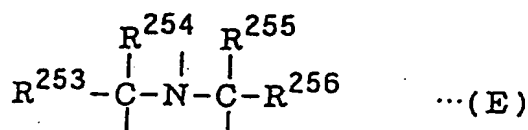
【0149】

【化68】

20



30



40

【0150】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

50

【0151】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0152】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0153】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0154】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比を2.5以上とすることにより、高感度となり、また、300以下とすることにより、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りを小さくし、解像力を向上させることができる。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0155】

[5] 本発明の組成物に使用されるその他の成分

(1) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピ

ロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0156】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0157】

本発明のポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらのアルカリ現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンの水溶液である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【0158】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0159】

合成例1（本発明の樹脂（A-1）の合成）

1Lオートクレーブ中にビス（ヒドロキシメチル）ノルボルネン15.4g（0.10モル）、ノルボルネン-2-カルボン酸-*t*-ブチルエステル19.4g（0.10モル）の1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン150ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20g（0.20モル）を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン15ml溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、樹脂（1）23.5gを得た。GPC測定による樹脂（1）の分子量は重量平均（M_w）で8500、分子量1000以下の成分の含有量は15質量%であった。得られた樹脂（1）をアセトンに溶解した後にヘキサンを加えて樹脂を沈殿させた後、上澄み液を除去し、残った溶液を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂（A-1）を得た。樹脂（A-1）の分子量は重量平均で10000、分子量1000以下の成分の含有量は10質量%であった。

以下、同様にして本発明の樹脂（A-3）、（A-5）、（A-7）、（A-9）、（A-10）、（A-12）、（A-14）、（A-16）、（A-18）、（A-21）、（A-22）、（A-23）、（A-25）、（A-27）、（A-28）、（A-31）、（A-32）を得た。

【0160】

合成例2（比較例の樹脂（C-1）の合成）

1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g（0.10モル）、ノルボルネン-2-ト

リフルオロメチル-2-カルボン酸t-ブチルエステル19.4 g (0.10モル)の1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエチレン150 ml 溶液を入れ、窒素雰囲気下200 psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20 g (0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2 gの1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエチレン15 ml 溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2 L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、比較例の樹脂(C-1)23.5 gを得た。

GPC測定により、樹脂(C-1)の分子量は重量平均(Mw)で6,200であった。

また C^{13} -NMR測定により、樹脂(C-1)の組成を調べたところ、モル比で構造例 10 (F-1)/ノルボルネン/(B-16)=45/30/25であった。

【0161】

実施例1～18及び比較例1

下記表1に示した樹脂1.36 g、トリフェニルスルホニウムのノナフレート塩0.04 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5 gに溶解し、これにジシクロヘキシルメチルアミン0.005 gとフッ素系界面活性剤としてメガファックR08 (大日本インキ(株)製)0.01 gを添加して、本発明のレジスト組成物を調製した。

【0162】

【表1】

表 1

	樹 脂	重量平均 分子量	分子量 1000 以下の成分 の含有量(%)
実施例 1	(A-1)	10000	10
実施例 2	(A-3)	9300	9
実施例 3	(A-5)	12000	7
実施例 4	(A-7)	9400	7
実施例 5	(A-9)	8500	7
実施例 6	(A-10)	9200	8
実施例 7	(A-12)	8400	10
実施例 8	(A-14)	7900	9
実施例 9	(A-16)	9200	10
実施例 10	(A-18)	12500	8
実施例 11	(A-21)	11000	7
実施例 12	(A-22)	10500	8
実施例 13	(A-23)	7300	7
実施例 14	(A-25)	8300	8
実施例 15	(A-27)	9900	8
実施例 16	(A-28)	8000	8
実施例 17	(A-31)	7500	8
実施例 18	(A-32)	10000	15
比較例 1	(C-1)	6200	16

【0163】

〔現像欠陥数〕

各レジスト組成物を $0.1\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過した後、スピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハ上に塗布し、 110°C 、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、F2ステッパー（NA 0.60）を用い画像露光を行ない、 110°C 、90秒にて後加熱した後、 0.262N のTMAH水溶液で現像することにより $0.5\mu\text{m}$ のL/Sのパターンを形成させた。

上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0164】

〔塗布性（面内均一性）〕

各レジスト組成物を $0.1\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過した後に8インチシリコンウェハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン株式会社製Lambda Aにて、塗布膜厚をウェハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。

各測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×と

して評価した。
性能評価結果を表 2 に示した。

【0165】

【表 2】

表 2

	現像欠陥	塗布性
実施例 1	2 4	○
実施例 2	2 8	○
実施例 3	2 6	○
実施例 4	3 1	○
実施例 5	2 8	○
実施例 6	2 5	○
実施例 7	3 4	○
実施例 8	2 5	○
実施例 9	2 6	○
実施例 10	3 6	○
実施例 11	3 1	○
実施例 12	3 2	○
実施例 13	2 8	○
実施例 14	3 7	○
実施例 15	3 7	○
実施例 16	2 9	○
実施例 17	3 1	○
実施例 18	2 9	○
比較例 1	106	×

10

20

30

【0166】

表 2 の結果より、本発明の組成物は、塗布性が優れ、現像欠陥も非常に少なくなることが判る。

【0167】

【発明の効果】

本発明により、157 nm の光源使用時に十分な透過性を示し、塗布性、現像欠陥の問題が改良されたポジ型レジスト組成物を提供できる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 232/00

H 0 1 L 21/027

F I

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 232/00

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

テーマコード (参考)

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA18 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

BG00 CB08 CB14 CB16 CB41 CB45 CB55 FA17

4J100 AB07Q AC26P AC27P AL03Q AL04R AL08P AL08R AL08S AR04P AR11Q

AR11R AR11S BA02Q BA02R BA03P BA03Q BA03R BA03S BA15Q BA15R

BA15S BB07P BB07R BB17P BB17Q BB17S BC08P BC08R BC09P BC09Q

CA04 CA05 CA06 FA27 JA38